



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA

12  
2EJ

"ESTUDIO DE LAS ESPECIES FORMADAS ENTRE:  
ALUMINIO (III) Y MORFINA, Y SU UTILIZACION EN EL  
ANALISIS DE FLUORUROS"

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
**QUIMICO**  
PRESENTA  
ENRIQUE ELIAS-TROY DIAZ

(1995)

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

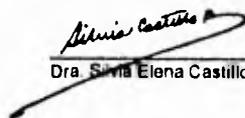
Jurado asignado según el tema:

Presidente	Dra. Norah Barba Behrens
Vocal	Dr. Rafael Moreno Esparza
Secretario	Dra. Silvia E. Castillo Blum
1er. Suplente	Dra. Josefina de Gyves Marciniak
2do. Suplente	Dra. Martha E. Sosa Torres

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 216, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, U.N.A.M.

Aesor del tema:

  
Dra. Silvia Elena Castillo Blum.

Sustentante:

  
Enrique Elias-Troy Diaz.

## ***AGRADECIMIENTOS***

---

*Difícil resulta manifestar el agradecimiento absoluto a todas y cada una de las personas que en algún momento de mi vida influyeron para la consecución de este uno de mis sueños, sobre todo a aquellos que me brindaron amor, comprensión, confianza y apoyo.*

*Únicamente correspondiendo a realizar su sueño de cosechar parte de las frutas de satisfacciones del árbol que alguna vez fue semilla sembrada en tierra fértil.*

*A LOS PADRES LUZ Y BENJEF*

*De una manera muy  
especial esta tesis está  
dedicada a las tres  
personas más importantes  
en mi vida:*

*A ti Dulce, por  
aguantarme día a día,  
por ser mi mayor fuente de  
apoyo, comprensión y  
carino. Por ser la mujer  
que le diste una nueva  
fuente de luz a mi vida,  
haciéndola más  
armónica, equilibrada y  
completa.*

*A mis hijos: Andy y  
Enrique, porque aunque  
ahora no lo entienden, son  
parte fundamental de mi  
vida, siendo uno de los  
motivos de alegría, amor  
y deseo de superación que  
viven mi vida.*

A mis hermanos Luis, Eddy y  
Jerry, porque es un orgullo para  
mi ser su hermano

Al Dr. Applejack, porque en mi  
vida uno de los motivos de más  
orgullo y alegría es el poder ser  
uno de tus "bytes"

A Sergio y Silvia, gracias por  
todo el apoyo que me brindaron  
durante tanto tiempo, llegando a  
convertirse en mis segundos  
padres

ADICIONALMENTE A LO ANTERIOR, ESTA TESIS ESTÁ DEDICADA A MIS AMIGOS, PORQUE LA AMISTAD ES EL OBJETO DE MAYOR VALOR QUE UN HOMBRE PUEDE TENER.

MUY EN ESPECIAL A LULÚ, RAÚL Y CHUCHO.

UN AGRADECIMIENTO MUY ESPECIAL A MI MAESTRO Y BUEN AMIGO FEDERICO DEL RÍO PORTILLA POR HABERME AYUDADO TANTO EN LA OBTENCIÓN DE LOS ESPECTROS DE RMN Y MUCHO MÁS.

A TODOS Y CADA UNO DE LOS INTEGRANTES DEL OPTO. DE QUÍMICA INORGÁNICA DE LA D.E.P.C., PORQUE LA MAYORÍA DE USTEDES ME HAN BRINDADO EN ALGÚN MOMENTO DURANTE MI ESTANCIA EN ESE LUGAR APOYO Y CONSEJO PARA QUE PUDIERA CONSEGUIR LO QUE PRETENDÍA.

GRACIAS.

Al más distinguida consideración, agradecimiento y respeto a todos los profesores que contribuyeron de manera sólida y profunda en la realización de este objetivo en mi vida pero de manera muy especial a:

Prof. Manuel Márquez Jales

Profra. Celia Candelaria Cordero

Prof. Ramiro Domínguez Domínguez

Prof. Alcibíades Barza Reyes

Este trabajo fue presentado en el XXVI Congreso Mexicano de Química Pura y Aplicada de la Sociedad Química de México, en Septiembre de 1990, y en el Cuarto Congreso de Química de América del Norte de la "American Society", en Agosto de 1991.

## **SIMBOLOS Y ABREVIATURAS**

---

### **SIMBOLOS**

(ac) Disolución acuosa	$\epsilon$ Coef. de abs. molar
< Menor que	$f$ Factor de actividad
> Mayor que	$\Phi$ Fracción molar
° Grados	$I$ Fza. iónica
°C Grados centígrados	$L$ Ligante
A Absorbancia	$l$ Long. del paso óptico
a Actividad	$\lambda$ Longitud de onda
Å Amstrong ( $10^{-10}$ m)	$\nu$ Frecuencia de vibración
A Cte. de actividad	$\pi$ Enlace pi
A, M Metal	$\Pi$ Producto
ac, HB Acido	$\sigma$ Enlace sigma
b, B Base	$\Sigma$ Suma
C Concentración	X Anión
$\delta$ Desplazamiento químico	z Carga de ion

### **ABREVIATURAS**

Allzarina 1,2-dihidroxi-9,10-antraquinona	EDTA Ac. Etilendiaminotetraacético
atm Almósferas	exp Exponencial
Azoarzoñalop-dimetilaminoazobencenarsonalo	IR Infrarrojo
cm Centímetros	$K_B$ Constante de acidez

v Símbolos y Abreviaturas

$K_R$	Constante de reacción	RMN- <sup>1</sup> H	Res Mag Nucl. Protónica
$K_S$	Producto de solubilidad	RMN- <sup>13</sup> C	Res Mag Nucl. de Carbono 13
Max	Máximo	RMN- <sup>27</sup> Al	Res Mag Nucl. de Aluminio 27
MHz	Megahertz	TGA	Análisis termogravimétrico
Min	Mínimo	TMS	Tetra metil silano
min	Minutos	TTP	Tetrafenilporfirinato
Mor	Morina		
Morina	2',3,4',5,7-Pentahidroxi flavona		
NHCCO <sub>2</sub>	Ac. Oxálmico		
nm	Nanómetros		
NMe <sub>3</sub>	Trimetilamina		
OMe	Metóxido		
OPi <sup>t</sup>	Iso-propóxido		
OR	Alcóxido		
OSMe <sub>2</sub>	Dimetilsulfóxido		
OTFM	Oxitrifentimetano		
Oxina	8-Hidroxi quinolina		
p.eb.	Punto de ebullición		
P.I.B.	Prod. Interno Bruto		
pm	Picómetros		
P.M.	Peso molecular		
ppb	Partes por billón		
ppm	Partes por millón		
pX	-log[X]		
Quinalizarina	1,2,5,8-tetrahidroxiantraquinona		
R	Alquil, Anil		
res	Resultados		
RMN	Resonancia Magnética Nuclear		

## **RESUMEN**

---

En este trabajo se presentan los primeros estudios para el desarrollo de un método analítico espectrofotométrico, para la determinación de fluoruros en suelos, basado en la formación de compuestos de coordinación entre Al(III) y flúor. Se utiliza la morina (2',3,4',5,7-pentahidroxiflavona) como agente colorido para que pueda determinarse el flúor en forma cuantitativa.

Se determina el intervalo de concentraciones de flúor para el cual el método es válido, así como las condiciones en las que se debe llevar a cabo el análisis.

Se sintetizan, aíslan y caracterizan compuestos del tipo  $[Al(Morina)_2(H_2O)_2]X_n$ , donde  $X = NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  y  $WO_4^{2-}$ . Se discute la estequiometría de las especies y se determinan los valores de las constantes estequiométricas de formación de los compuestos aislados.

Se determinan los pKa's de la morina y se comparan estos valores con los obtenidos mediante aproximaciones teóricas.

Para el cálculo de las constantes de estabilidad de las diferentes especies estudiadas, así como los pKa's de la morina, se utilizan el programa "BEST" y el programa "PKAS", desarrollados por Arthur E. Martell y Ramunas J. Montekaitis en la Universidad de Texas A&M.

## ***TABLA DE CONTENIDOS***

---

AGRADECIMIENTOS	ii
SIMBOLOS Y ABREVIATURAS	
SIMBOLOS	ix
ABREVIATURAS	ix
RESUMEN	xi
TABLA DE CONTENIDOS	xiii
OBJETIVOS	xvii
PREFACIO	xix
CAPITULO I. ANTECEDENTES(Primera parte)	
I.A. CONTAMINACION CAUSADA POR LA INDUSTRIA MINERA EN MEXICO	1
I.B. SUELOS	3
I.C. FLUOR EN SUELOS Y PLANTAS, Y SUS EFECTOS CONTAMINANTES Y TOXICOS	5
I.D. METODOS DE IDENTIFICACION DE FLUOR.	7
I.D.1. Prueba con disolución de zirconio-alizarina	7
I.D.2. Identificación de fluoruros insolubles.	8
I.D.3. Prueba mediante adsorción química sobre vidrio.	9
I.D.4. Prueba mediante el impedimento de la formación de oxinatos metálicos fluorescentes.	10
I.D.5. Prueba por conversión en ácido silicomolibdico	10
I.D.6. Prueba con azoarzonato de zirconio.	11
I.D.7. Prueba con el complejo de alizarina-ceno (III) o lantano.	11
I.E. METODOS DE ANALISIS PARA FLUORUROS EN SUELOS	12
I.F. PROPIEDADES Y COMPUESTOS DEL FLUOR.	13
I.G. HIPOTESIS DE TRABAJO	14
CAPITULO I. ANTECEDENTES(Segunda parte)	
I.H. CARACTERISTICAS GENERALES DEL ALUMINIO	17
I.H.1. COMPUESTOS CON LIGANTES OXIGENADOS	18
I.H.2. COMPUESTOS CON LIGANTES NITROGENADOS	21
I.H.3. HALOGENOS COMO LIGANTES	22
I.H.4. LIGANTES MIXTOS	23
I.I. PRUEBAS DE IDENTIFICACION Y CUANTIFICACION DE ALUMINIO	24
I.I.1. PRUEBAS DE IDENTIFICACION	24

I.1.1.a)	Prueba con alizarina.	24
I.1.1.b)	Prueba para aluminio en presencia de otros metales del grupo del sulfuro de amonio.	25
I.1.1.c)	Prueba con quinalizanna.	26
I.1.1.d)	Prueba con Azul Cromo Puro Firme B.	26
I.1.1.e)	Otras pruebas para los compuestos de aluminio	27
I.1.2.	PRUEBAS CUANTITATIVAS	28
I.1.2.a)	Precipitación del hidróxido de aluminio por medio del amoniaco.	29
I.1.2.b)	Precipitación por el método de Stock, con yoduro y yodato de potasio.	29
I.1.2.c)	Determinación del aluminio por medio de la 8-hidroxiquinolina (oxina)	30
I.J.	PRUEBA A LA GOTA CON MORINA	31
I.K.	ESPECIES AISLADAS METAL-FLAVONAS	32
CAPITULO II. RESULTADOS Y DISCUSION		
II.A.	METODO ANALITICO	35
II.A.1.	ESTUDIOS DE ESPECIACION	37
II.A.1.a)	FLUOR Y LOS EQUILIBRIOS QUE LO INVOLUCRAN	38
II.A.1.b)	CALCIO Y LOS EQUILIBRIOS QUE LO INVOLUCRAN	43
II.A.2.	DISOLUCION DE FLUORITA.	47
II.A.3.	LINEALIDAD	50
II.A.4.	ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE	61
II.B.	ESTUDIO DE LAS ESPECIES $[Al(MORINA)_x]X_n$	62
II.B.1.	ESTUDIOS EN DISOLUCIÓN	63
II.B.1.a)	DETERMINACION DE LOS $pK_a$ 's DE LA MORINA	63
II.B.1.a.1)	APROXIMACIONES TEORICAS.	63
II.B.1.a.2)	DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA.	68
II.B.1.a.3)	DETERMINACION POTENCIOMETRICA.	71
II.B.1.b)	DETERMINACION DEL NUMERO DE COMPUESTOS FORMADOS Y SU ESTEQUIOMETRIA	74
II.B.1.b.1)	METODO DE "JOB"	74
II.B.1.b.2)	METODO DE LAS RELACIONES MOLARES	77
II.B.1.c)	DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD	82
II.B.1.c.1)	MEDIANTE ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE	82
II.B.1.c.2)	MEDIANTE POTENCIOMETRIA	84
II.B.2.	ESTUDIOS EN ESTADO SOLIDO	87
II.B.2.a)	SINTESIS DE LOS COMPUESTOS	87
II.B.2.b)	CARACTERIZACION	87
II.B.2.b.1)	SOLUBILIDAD	87

II.B.2.b.2) ANALISIS ELEMENTAL.	88
II.B.2.b.3) CONDUCTIVIDAD ELECTRICA Y MOMENTOS MAGNETICOS	89
II.B.2.b.4) MORINA	89
II.B.2.b.5) $[Al(Mor)_2(H_2O)_2]NO_3$	101
II.B.2.b.6) $[Al(Mor)_2(H_2O)_2]_2SO_4$	105
II.B.2.b.7) $[Al(Mor)_2(H_2O)_2]_2WO_4 \cdot 2H_2O$	107
<b>CAPITULO III. SECCION EXPERIMENTAL</b>	
III.A. METODO ANALITICO	118
III.A.1. ESTUDIOS DE ESPECIACION	119
III.A.1.a) FLUOR Y LOS EQUILIBRIOS QUE LO INVOLUCRAN	119
III.A.1.b) CALCIO Y LOS EQUILIBRIOS QUE LO INVOLUCRAN	121
III.A.1.c) OBTENCION DE LOS DIAGRAMAS DE PREDOMINIO DE ESPECIES	122
III.A.2. DISOLUCION DE FLUORITA.	126
III.A.3. LINEALIDAD	126
III.A.4. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE	128
III.B. ESTUDIO DE LAS ESPECIES $[Al(MORINA)_x]X_n$	129
III.B.1. ESTUDIOS EN DISOLUCIÓN	129
III.B.1.a) DETERMINACION DE LOS pKa's DE LA MORINA	130
III.B.1.b) DETERMINACION DEL NUMERO DE COMPUESTOS FORMADOS Y SU ESTEQUIOMETRIA	130
III.B.1.b.1) METODO DE "JOB"	130
III.B.1.b.2) METODO DE LAS RELACIONES MOLARES	131
III.B.1.c) DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD	133
III.B.1.c.1) MEDIANTE ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE	133
III.B.1.c.2) MEDIANTE POTENCIOMETRIA	133
III.B.2. ESTUDIOS EN ESTADO SOLIDO	134
III.B.2.a) SINTESIS DE LOS COMPUESTOS	134
III.B.2.b) CARACTERIZACION	134
III.B.2.b.1) SOLUBILIDAD	134
III.B.2.b.2) ANALISIS ELEMENTAL	135
III.B.2.b.4) CONDUCTIVIDAD ELECTRICA	135
III.B.2.b.5) MOMENTOS MAGNETICOS	135
III.B.2.b.6) ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE	136
III.B.2.b.7) INFRARROJO	137
III.B.2.b.8) RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR	137
III.B.2.b.9) ANALISIS TERMOGRAVIMETRICOS	137
<b>CAPITULO IV. CONCLUSIONES</b>	
METODO ANALITICO	139

ESTUDIO DE LAS ESPECIES $[Al(Mor)_2(H_2O)_2]xYn$	139
APENDICE A TECNICAS DE ANALISIS	
NATURALEZA DE LA ENERGIA RADIANTE	143
TECNICAS ESPECTROSCOPICAS	144
ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE	144
ABSORCION ATOMICA	147
ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	147
RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR	149
OTROS METODOS UTILIZADOS	152
METODOS ELECTROQUIMICOS	152
ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO	152
APENDICE B. GRUPOS DE SIMETRIA	
ELEMENTOS DE SIMETRIA	153
El Centro de Simetria, o Centro de Inversión	154
La Identidad	154
El Eje de Rotación.	154
El Plano de Reflexión o Plano de Simetria	155
Eje de Rotación-Reflexión; Rotaciones Impropias	155
Grupos Puntuales.	156
APENDICE C. PROGRAMAS PKAS Y BEST	
PROGRAMA PKAS.	159
PROGRAMA BEST.	159
APENDICE D. DIAGRAMAS LOGARITMICOS	161
GLOSARIO	175
REFERENCIAS	177
INDICE ANALITICO	181

## **OBJETIVOS**

---

Realizar los estudios preliminares para el desarrollo de un método para cuantificación de flúor en suelos, proveniente de fluorita. Debido a que la fluorita es insoluble en agua en condiciones normales de presión, temperatura y acidez; se pretende desarrollar un método analítico para determinar la cantidad de flúor en suelos basado en el desplazamiento del equilibrio de disociación de la fluorita mediante la acción de un agente complejante que actúe ya sea sobre el ion fluoruro o sobre el ion calcio, en condiciones normales de presión y temperatura.

Desarrollar un método espectrofotométrico para el análisis de fluoruros en suelos

El método debe ser económico, sencillo, sensible y preciso.

Realizar el estudio de las especies formadas entre aluminio y morina, caracterizándolas tanto en disolución como en estado sólido.

**Es buscando lo imposible  
como el hombre ha encontrado siempre  
y reconocido lo posible;  
y aquellos hombres,  
que "sabiamente" se han conformado  
con lo que parecía posible,  
NO HAN DADO JAMAS UN PASO.**

## **PREFACIO**

---

En la primera parte del capítulo I se presenta como introducción una breve descripción de los motivos que originaron el presente trabajo, las características principales de un suelo, los efectos tóxicos y contaminantes del flúor en los suelos, plantas y animales, aspectos importantes de la química del flúor como ligante en la formación de compuestos de coordinación con metales; algunos de los métodos más comunes para la identificación y cuantificación de flúor en suelos y, por último, se indica la hipótesis de partida para el desarrollo del método analítico para la cuantificación de flúor en suelos.

En la segunda parte del capítulo I se da un panorama general de la química del aluminio, principalmente como Al(III). Además, se presentan algunos de los métodos más comunes que se utilizan para la identificación y cuantificación de aluminio. Así mismo, se indica el tipo de ligantes más frecuentes con los que el aluminio forma compuestos de coordinación. Por último, en este capítulo se proporciona información acerca de los compuestos  $[M(\text{Flavona})_y]X_n$  de los que se tiene información.

En el capítulo II se presentan los resultados obtenidos en este trabajo, así como el análisis y discusión de ellos.

En el capítulo III se presentan las técnicas y montajes experimentales que se llevaron a cabo. Este capítulo se encuentra dividido en dos partes principales: en la primera, se presentan los detalles del montaje experimental que son involucrados en el desarrollo del método para cuantificar flúor "per se" y; en la segunda, se presentan todos los detalles que involucran la síntesis y caracterización de las especies  $[\text{Al}(\text{Morina})_2(\text{H}_2\text{O})_2]X_n$ , involucradas dentro del método analítico.

En el capítulo IV se dan las conclusiones del presente trabajo.

Se adicionan cuatro apéndices, en el primero se describen las nociones básicas acerca de las técnicas y métodos de análisis utilizados principalmente en la caracterización de los compuestos sintetizados; en el segundo se da una breve descripción de los grupos de simetría; en el tercer apéndice se proporciona un panorama general acerca de los programas PKAS y BEST, por último, en el cuarto apéndice se encuentra la secuencia de diagramas logarítmicos y de predominio de especies que preceden a los que se presentan en el capítulo de análisis de resultados.

# **CAPITULO I**

## **ANTECEDENTES**

### **(Primera parte)**

---

En esta sección, se presentan algunos aspectos de la contaminación causada por flúor en el norte de la República Mexicana, debida a los desechos que arrojan en los suelos las compañías concentradoras de fluorita. Se presentan definiciones de lo que es un suelo y una breve descripción de las características principales de los suelos en general. Además, se incorporan algunas de las características que presenta el flúor como contaminante, ya sea en suelos, plantas o animales. Por último, se proporcionan algunos métodos tradicionales de identificación y cuantificación de flúor, así como algunas de las propiedades (tanto físicas como químicas) del flúor.

#### **I.A. CONTAMINACION CAUSADA POR LA INDUSTRIA MINERA EN MEXICO**

En México, la minería es una de las actividades que ha tenido gran importancia en nuestro país, desde los tiempos coloniales hasta nuestros días.<sup>(4)</sup> Esta industria genera una cantidad considerable de residuos que deben manejarse con sumo cuidado con el fin de evitar problemas de contaminación tanto en suelos como en aguas

En 1989, México ocupó uno de los primeros cinco lugares a nivel mundial en trece productos mineros, que son: plata, bismuto, celestita y vermiculita, en primer plano, grafito, en segundo; antimonio y fluorita, en tercero; arsénico, molibdeno, mercurio y barita, en cuarto, así como plomo y cinc, en quinto.<sup>(4)</sup>

En 1989 el P.I.B. del país fue de 494,054.824 millones de nuevos pesos, en donde el sector industrial aportó 157,126.555 millones (31.8%) y la industria minera 8,871.036 millones (1.8%). Los minerales metálicos aportaron 5,346.580 millones (1.08%) y los no metálicos 3,524.456 millones (0.72%).<sup>(4)</sup>

En 1989 se produjeron 779,357 toneladas de fluorita (3.1% más que en 1988), lo que produjo 161,763.756 miles de nuevos pesos (total 8,871,035.832 miles de nuevos pesos). La fluorita representó en 1989, el 1.8% del valor de la producción minero-metalúrgica de México y el 4.6% de la producción de minerales no metálicos. México ocupa el 3<sup>er</sup> lugar de la producción mundial de fluorita (total 5,352,000 toneladas; México 779,357 toneladas).<sup>(4)</sup>

Dentro de la industria minera mexicana, una de las que tienen mayor importancia en la obtención de minerales no metálicos es la de extracción de fluorita. La fluorita, también conocida como fluoruro de calcio o espato flúor, es un mineral no metálico cuya composición química está representada por la fórmula  $\text{CaF}_2$  (fluoruro de calcio). Tiene una dureza de 4.0, peso específico 3.18, sus colores lustrosos son muy variados: blanco, amarillo, ámbar, verde, azul, violeta, rojo, café, etc.

En México a la fluorita se le encuentra muy frecuentemente en forma de vetas, mantos y en bolsas. También es común hallársele como subproducto en depósitos minerales metálicos.

El espato flúor comercialmente se clasifica en grado metalúrgico con un contenido de 60 a 84% de  $\text{CaF}_2$ , grado cerámico de 85 a 96% de  $\text{CaF}_2$  y grado ácido con un mínimo de 97% de  $\text{CaF}_2$ . Las impurezas que contiene generalmente son carbonato de calcio, sílice y óxido de hierro.

Se usa como fundente en hornos metalúrgicos, como materia prima en la obtención de ácido fluorhídrico y fluoruro de amonio, cerámica, esmaltes para acero, así como en revestimientos de parrillas de soldar, producción de fibra de vidrio, se utiliza en la industria de obtención del magnesio y en ocasiones en la potabilización de aguas.

Los principales estados de la República Mexicana que producen fluorita son Coahuila, Chihuahua, Durango, Guanajuato y San Luis Potosí.

Cabe mencionar que en el norte del país existen minas de fluorita cerca de Múzquiz, Coahuila. El Instituto de Geografía de la UNAM<sup>(68)</sup> realizó en 1987 una evaluación sobre el impacto ambiental que tienen dos compañías concentradoras de fluorita: Fluorita de México, que opera en la ciudad de Múzquiz, y la compañía Minera Múzquiz, que se encuentra aproximadamente a 6 kilómetros al suroeste de dicha ciudad, como parte de un estudio sobre contaminación por jales en el norte de México (Sonora, Chihuahua y Coahuila).

*Fluorita de México* se encuentra en la zona noreste de la ciudad de Múzquiz, dentro del área urbana, y produce actualmente cerca de 75,000 toneladas de fluorita al año,<sup>(4)</sup> las cuales son exportadas a los Estados Unidos. Esta empresa cuenta con tres represas de jales, que se encuentran también dentro del área urbana, donde se acumulan agua y residuos sólidos. Las aguas de estas represas son emitidas por la planta, canalizándose al tanque "San Antonio" que se encuentra a 7 kilómetros al noreste de la ciudad de Múzquiz. Uno de los problemas generados por los depósitos de jales es la contaminación del manto freático; adicionalmente se puede mencionar que, según informes del personal de esta empresa, los agricultores de la región han roto los bordes del canal que conduce las aguas de las presas de jales al tanque "San Antonio" para utilizar el agua en el riego de sus campos. Se ha informado que algunos suelos contienen valores promedio de 11% de fluoruros<sup>(68)</sup> cuando el contenido normal promedio de suelos es de 200 ppm ( $2 \times 10^{-2}\%$ ).<sup>(30)</sup>

En virtud de la ubicación de la *Compañía Minera Múzquiz* (tanto su localización, como el tipo de suelos de la región) la posibilidad de contaminación de los mantos freáticos por fluoruros es alta. Además, la población de Múzquiz depende casi en su totalidad del agua proveniente del ojo de agua "El Socavón", que muy probablemente se encuentre contaminado por fluoruros provenientes de la presa de jales que se encuentra situada a una distancia un poco menor a 1.5 kilómetros de éste<sup>(68)</sup>. Por estas razones es indispensable realizar continuamente monitoreos del contenido de flúor en las aguas de "El Socavón".

En el trabajo descrito,<sup>(68)</sup> se realizaron análisis de fluoruros en muestras de aguas, que indicaron valores altos (3.7 a 50 ppm), si se considera que una concentración de fluoruros mayor a 1 ppm en agua potable la hace inadecuada para este uso, la concentración promedio en aguas de río es de 0.09 ppm y en agua de mar de 1.3 ppm<sup>(30)</sup>.

Una de las conclusiones obtenidas en la investigación realizada por el Instituto de Geografía, es que existe la necesidad de realizar monitoreos continuos, tanto de aguas como de suelos de la región.

## **I.B. SUELOS**

Con objeto de hacer más claro el contenido del presente trabajo, es necesario en primer lugar, considerar qué es un suelo, cómo interacciona el flúor con los componentes de los suelos, sus efectos contaminantes y tóxicos, y por último los métodos analíticos que se han utilizado para su determinación en este tipo de muestras.

El término suelo se refiere al material exterior, poco compacto, de la superficie terrestre, un estrato característicamente diferente del lecho rocoso subyacente. Es la región que sustenta la vida vegetal. Contiene una cantidad de sustancias orgánicas que no se encuentran en los estratos más profundos, y, también contiene gran cantidad de bacterias, actinomicetos, hongos, algas y protozoarios; es un sitio muy dinámico de interacciones biológicas, en el que se realizan reacciones bioquímicas involucradas en la descomposición de materia orgánica, intemperización de las rocas y nutrición de cultivos agrícolas.<sup>(3)</sup>

También se ha definido al suelo como "la roca que va en camino al océano", con respecto a este concepto, el suelo está compuesto por los productos del intemperismo de las rocas y de los minerales, ya que los componentes más solubles se han lixiviado.<sup>(53)</sup>

Utilizando otro tipo de enfoque, el suelo se puede considerar desde dos criterios:

- como un producto bioquímico natural modificado por meteorización, o
- como un habitat para el desarrollo de las plantas.

Cuando se realiza un corte transversal del suelo se obtiene lo que se llama *perfil*, y las capas horizontales que se observan en él, *horizontes*. El perfil de cada suelo tiene características particulares, las cuales se emplean para clasificar los suelos. Las capas superiores del perfil contienen generalmente concentraciones considerables de materia orgánica, y corresponden al suelo arable. El subsuelo contiene menor cantidad de materia orgánica.<sup>(11)</sup>

Los suelos son un sistema formado por múltiples fases que consisten de numerosas fases sólidas (aproximadamente 50% en volumen), una fase líquida (aproximadamente 25% en volumen) y una fase gaseosa (aproximadamente 25% en volumen), y cuyos cuatro componentes principales son: minerales, materia orgánica, agua y aire, que se encuentran íntimamente ligados y en un fino estado de subdivisión.<sup>(11,53)</sup>

Entre los minerales comunes que se encuentran en el suelo están: los óxidos e hidróxidos de metales, como el cuarzo, la tridimita, la goetita, la gibsita, los silicatos, como el talco, la biotita, la muscovita, y dentro de éstos, los minerales arcillosos como la illita, caolinita, montmorilonita, los carbonatos, como la calcita y dolomita, los sulfatos, como el yeso; los halogenuros, como la carnalita, los sulfuros, como la pirita, los fosfatos, como la apatita; los nitratos, como el nitró. Las propiedades distintivas de los minerales son su capacidad de adsorción y solubilidad. Una característica de los minerales es su área específica superficial, los compuestos con alta área específica superficial generalmente tienen muy baja solubilidad.<sup>(73)</sup>

Los óxidos o hidróxidos metálicos pueden tener áreas específicas superficiales que van desde décimas de metro cuadrado por gramo hasta valores muy bajos de cristales macroscópicos.<sup>(73)</sup>

Los materiales arcillosos tienen un papel predominante en muchos suelos; lo que a menudo se debe a su gran área superficial, que está relacionada con su estructura cristalina. La estructura cristalina de estos materiales está también relacionada con sus propiedades de adsorción.<sup>(73)</sup>

Estos minerales de silicatos, pertenecen a los filosilicatos, que tienen estructura de capas y se pueden distinguir dos tipos principales:

El tipo 2:1 que está formado por dos capas de tetraedros de  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , los cuales comparten cada esquina con otro tetraedro y con una capa de octaedros, por ejemplo de  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ , situada entre dos capas de tetraedros. El espesor de una unidad de tres capas es aproximadamente de 10 Å.

El tipo 1:1 en el que una capa de tetraedros de  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  comparte las esquinas con una capa de octaedros de por ejemplo,  $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$ . El espesor de esta unidad de dos capas es de aproximadamente 7 Å.<sup>(73)</sup>

En los dos tipos, tres iones  $\text{Mg}^{2+}$  pueden reemplazar a dos iones  $\text{Al}^{3+}$  en la capa octaédrica.

Otra característica importante que se presenta en los minerales arcillosos es la posibilidad de sustitución de un catión por otro de menor valencia, siempre que sean de tamaño semejante, por ejemplo Si(IV) por  $Al^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  por  $Mg^{2+}$ ; lo que tiene como consecuencia una deficiencia en la carga positiva de la red cristalina de la arcilla. Esta deficiencia se compensa por adsorción en la superficie exterior de una cantidad equivalente de otros cationes (como pueden ser  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ , etc.).

Estas características explican la conducta fisicoquímica de las arcillas en suelos <sup>(73)</sup>

La fase líquida del suelo, que se conoce como disolución del suelo, es una disolución acuosa, generalmente diluida, de las sales comunes de los iones  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ , etc., y envuelve por completo a las fases sólidas. Es el medio del cual las plantas absorben los nutrimentos. Los iones en la disolución del suelo están tamponados por los equilibrios que se presentan mediante la adsorción en las superficies del suelo o por los sitios de intercambio. El suelo contiene un gran número de minerales, algunos de ellos son cristalinos y otros amorfos; ambos tipos de minerales imponen límites en la composición química de la disolución del suelo. Si la disolución se satura con respecto a cualquier ion o mineral, éste precipita hasta alcanzar el equilibrio, y de forma semejante si la disolución tiene una concentración baja de un ion o mineral que se encuentra en el suelo, éste puede disolverse hasta alcanzar el equilibrio <sup>(53,73)</sup>

La materia orgánica y los microorganismos también afectan las relaciones de equilibrio en los suelos; los organismos vivos utilizan componentes de los suelos para incorporarlos en sus tejidos, por otra parte liberan materia orgánica durante algunos procesos o con la muerte.

Los gases tienden a alcanzar el equilibrio con la disolución del suelo, y pueden ser liberados al aire del suelo o disueltos en la disolución del suelo. Un ejemplo de este tipo de equilibrio lo encontramos en los procesos de respiración de las plantas y los microorganismos, los cuales utilizan generalmente  $O_2$  como un aceptor de electrones y liberan  $CO_2$  <sup>(53)</sup>

### **I.C. FLUOR EN SUELOS Y PLANTAS, Y SUS EFECTOS CONTAMINANTES Y TOXICOS**

El contenido mundial promedio de flúor en suelos es de 320 ppm, y de 360 ppm para los suelos de los Estados Unidos; el intervalo de concentraciones para los suelos más comunes es de 150 a 400 ppm, sin embargo, la variación total es mucho más amplia y se encuentran suelos con niveles superiores a las 1,000 ppm, <sup>(44)</sup> sin embargo algunos autores informan valores hasta de 0.1%. <sup>(38)</sup> El contenido de flúor dependerá del tipo de suelo, por ejemplo, los suelos ácidos de regiones húmedas tienen concentraciones bajas de flúor. <sup>(44)</sup>

Los estudios de flúor en suelos realizados por diversos autores han mostrado que la movilidad de este elemento es compleja, y que los factores que la afectan son la cantidad de minerales arcillosos, el pH del suelo y las concentraciones de calcio y fósforo <sup>(18,44,64)</sup>

Uno de los minerales fluorados más comunes en los suelos es la fluoroapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ), sin embargo también se presenta la fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) y fluoroaluminosilicatos ( $\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_2$ ). Se sabe además que el flúor forma iones complejos con  $\text{Al}^{3+}$  ( $[\text{AlF}]^{2+}$ ,  $[\text{AlF}_2]^+$ ,  $[\text{AlF}_4]^-$ ), por lo tanto, es posible que el fluoruro que tiene movilidad en la disolución del suelo controle la actividad de los iones  $\text{Al}^{3+}$  en los suelos. <sup>(53)</sup>

La fluorita se encuentra ampliamente distribuida, en general asociada con calcita, dolomita, yeso y barita; en suelos de rocas fosfóricas y regiones volcánicas <sup>(38)</sup>

Dado que el flúor reemplaza fácilmente a los grupos hidroxilo de las arcillas, <sup>(53,63,67)</sup> se supone que los materiales arcillosos y, en particular las illitas, son el sitio donde se localiza la mayor parte de flúor que se encuentra en los suelos. En condiciones normales el flúor tiene muy poca movilidad, <sup>(53)</sup> ya que se encuentra formando parte de minerales insolubles, y sólo tiene movilidad en la disolución del suelo.

El peligro más importante que conlleva la contaminación de suelos por flúor son los cambios en las propiedades del suelo debido a la gran actividad química del ácido fluorhídrico que se forma temporalmente tanto de contaminantes sólidos como gaseosos. Bolewski y sus colaboradores han informado que hay descomposición de arcillas y otros minerales cuando existe una alta contaminación por flúor, así como destrucción de complejos minerales húmicos, mientras que Russet y Swiecicki indican que se presenta una reducción de la actividad enzimática de algunos microorganismos del suelo, <sup>(44)</sup> y Perrot *et al* probaron la fractura de la estructura mineral produciendo nuevos compuestos como la criolita. <sup>(67)</sup>

Spetch y MacIntire informaron en 1961 que un exceso de flúor en los suelos de las regiones húmedas parece no tener efectos dañinos en plantas o consumidores. Esto se debe a que el flúor que se encuentra naturalmente en los suelos es sólo ligeramente disponible para las plantas, debido a que se encuentra en formas muy poco solubles, sin embargo, cuando hay contaminación por fluoruros, éstos se encuentran por lo general en formas muy solubles y, en consecuencia disponible para las plantas. <sup>(74)</sup>

La concentración aproximada de flúor en tejido de hojas maduras, considerando varias especies, en cantidades normales es de 5 a 30 ppm (peso seco), mientras que el nivel tóxico o excesivo es de 50 a 500 ppm.

Diversos autores informan valores de concentración del flúor <sup>(44)</sup> en suelos superficiales, que se consideran ya como nivel fitotóxico: El-Bassam y Tietjen, 500; Kabata-Pendias, 1,000 y; Kloke, 200 ppm (peso seco).

Por otra parte, también se tiene información relativa a la bioacumulación ligera de flúor en las plantas, cuando éstas lo toman de los suelos. El fitoplankton y las plantas acuáticas vasculares concentran elementos vestigiales, como por ejemplo el flúor. En la literatura se informan los factores de concentración de contaminantes en la parte superior de la vegetación cultivada en áreas industriales. Para el flúor estos factores toman valores entre 7 y 34<sup>(44)</sup>.

El flúor es esencial para los animales, y también para algunas plantas y en algunas se encuentra formando parte del fluoracetato, cuyas funciones están relacionadas con las conversiones de citrato.<sup>(30,44,60)</sup>

Respecto a sus efectos tóxicos en plantas, están la necrosis y puntos café-rojizos y cloróticos en las hojas de las plantas, las cosechas sensibles son los gladiolos, las uvas, árboles frutales y los pinos.<sup>(30,69)</sup>

Los fluoruros en bajas concentraciones en el agua son benéficos, ya que es un elemento esencial, se requiere consumir 2.5 ppm de flúor diariamente para tener un crecimiento adecuado, y ayuda al fortalecimiento de los dientes en los mamíferos, sin embargo, en concentraciones elevadas precipita a algunos iones esenciales.<sup>(20,21,40)</sup>

## ***I.D. METODOS DE IDENTIFICACION DE FLUOR.***

Existen diversos métodos de identificación de flúor, tanto en disolución como en estado sólido, tanto en compuestos orgánicos como inorgánicos. A continuación se mencionan algunos de los métodos existentes para la identificación de flúor y ácido fluorhídrico en compuestos inorgánicos.<sup>(28)</sup>

### ***I.D.1. Prueba con disolución de zirconio-alizarina.***

La adición de alizarina o de sulfonato de alizarina a las soluciones diluidas de cloruro de zirconio que contienen ácido clorhídrico produce un color rojo violeta debido a la formación de hidrosales de una laca de zirconio con estos colorantes. Las dispersiones se vuelven amarillas tan pronto como se tralan con un exceso de fluoruro. El zirconio se combina con este último formando aniones complejos incoloros  $[ZrF_6]^{2-}$  y es retirado de la laca de alizarina. En consecuencia sólo queda el color amarillo de la alizarina.

Otros aniones que dan ya sea iones complejos o un precipitado con el zirconio se comportan de manera semejante a los fluoruros. Las grandes cantidades de sulfatos, tiosulfatos, fosfatos, arseniatos y oxalatos tienen este efecto y se deben tomar en cuenta al llevar a cabo la identificación de fluoruros. El flúor en combinación compleja (silicofluoruro, borofluoruro) se comporta de manera semejante al ion fluoruro.<sup>(75)</sup>

Límite de identificación: 1 µg de flúor

Límite de dilución: 1:50,000.

### I.D.2. Identificación de fluoruros insolubles.

También es posible la identificación directa de fluoruros insolubles, por medio de la prueba de zirconio-alizarina, ya que en presencia de pequeñas cantidades de ácido, el fluoruro de calcio precipitado o nativo se disuelve fácilmente en soluciones acuosas calientes de sales que forman fluoruros complejos. El fluoruro de calcio puro da una disolución clara; los productos impuros dejan solamente la "ganga" detrás.

Las sales que pueden ser usadas para descomponer el fluoruro de calcio por este método húmedo, incluyen el bórax (caso en el cual, sin duda, se forman ácidos fluorobóricos) y también las sales de berilio,<sup>(20)</sup> aluminio, hierro y cromo, las cuales, como se esperaría, tienen una acción disolvente, ya que se conocen los respectivos ácidos fluorometálicos, por lo menos en forma de sus sales de metales alcalinos. La acción disolvente de estos materiales depende de su efecto sobre el equilibrio:



Este equilibrio no se desplaza apreciablemente por los iones hidrógeno ( $\text{H}^+$ ), pero la eliminación de los iones fluoruro y su incorporación en aniones complejos (por ejemplo,  $[\text{AlF}_6]^{3-}$  o  $[\text{BeF}_4]^{2-}$ ) perturba el equilibrio hasta el punto en que todo el fluoruro de calcio se descompone.

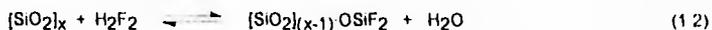
Una dispersión por ácido clorhídrico de la taca de zirconio-alizarina también disuelve el fluoruro de calcio con formación de  $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y alizarina libre.

Al igual que en la primera determinación hay que tomar muy en cuenta las reacciones que puedan tener los iones metálicos con otros aniones además del fluoruro, para evitar interferencias en la determinación.

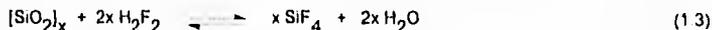
Utilizando la prueba con zirconio-alizarina, se pueden identificar 10 µg de  $\text{CaF}_2$  aproximadamente, en una muestra de 2 mg de una mezcla de fluoruro de calcio y sulfato de bario en la proporción de 1:200.

### I.D.3. Prueba mediante adsorción química sobre vidrio.

Los vapores de ácido fluorhídrico, liberados de los fluoruros por calentamiento con ácido sulfúrico concentrado, tienen un efecto corrosivo sobre el vidrio, que se demuestra por un desustrado más o menos intenso. Los estudios indican que la sílice anhídrica del vidrio es convertida, por formación y saponificación del tetrafluoruro de silicio, en ácido fluorosilícico hidratado. La disminución en la transparencia que acompaña a este cambio es la base de la prueba de grabado para el fluoruro, la cual fue ampliamente usada en tiempos pasados. Pequeñas cantidades de ácido fluorhídrico, que son insuficientes para producir un grabado visible pueden, sin embargo, alterar la superficie del vidrio de manera que no es mojado por el ácido sulfúrico concentrado, debido a una adsorción química del ácido fluorhídrico sobre la superficie del vidrio. El ácido sulfúrico no corre más uniformemente sino que se agrupa en gotas, como lo hace el agua sobre una superficie oleosa hidrofóbica. La disminución en el índice de mojado es el resultado de una reacción superficial entre la sílice del vidrio y el ácido fluorhídrico, con participación del ácido sulfúrico como agente deshidratante. (12)



Esta presentación esquemática intenta mostrar que la reacción superficial conduce a un enlace silicio-flúor, en el cual los átomos de Si participantes conservan su asociación original de fase. Tales reacciones superficiales constituyen la esencia de una adsorción química (compárese con la reacción superficial: alúmina-alizarina, pág 22). En la reacción de familia de volatilización de la sílice con ácido fluorhídrico concentrado.



La reacción superficial (1.2) es la etapa preliminar para la producción de  $\text{SiF}_4$ .

La adsorción química del ácido fluorhídrico sobre el vidrio puede ser aplicada, en condiciones adecuadas, a la identificación del fluoruro y también de los silicofluoruros, los cuales se comportan de la misma manera. La presencia de sustancias que forman complejos con flúor disminuye la sensibilidad.

Límite de identificación: 0.50 µg de flúor.

Límite de dilución: 1:100,000.

#### I.D.4. Prueba mediante el impedimento de la formación de oxinatos metálicos fluorescentes.

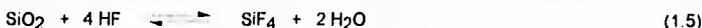
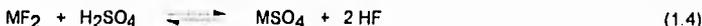
Muchos iones metálicos se precipitan como oxinatos complejos cuando se agrega 8-hidroxiquinolina (oxina) a las soluciones acéticas o amoniacales de los iones metálicos. La mayor parte de los oxinatos metálicos insolubles son amarillos y exhiben una intensa fluorescencia verde-amarilla en luz ultravioleta, sin embargo, la oxina por sí misma no fluoresce ni en estado sólido, ni en disolución. Ciertos óxidos y carbonatos, notablemente los de calcio, magnesio y aluminio, pueden ser llevados a fluorescer si se mojan con oxina disueltos en agua o en un disolvente orgánico; sin embargo, cuando los iones metálicos pueden formar compuestos complejos con flúor, la reacción entre éstos y la oxina no se lleva a cabo, lo cual se observa por la ausencia de fluorescencia al adicionar la disolución de oxina a las sales metálicas.<sup>(28)</sup>

Límite de identificación: 0.05 µg de flúor.

Límite de dilución: 1:1,000,000

#### I.D.5. Prueba por conversión en ácido silicomolibdico.

Tanto los fluoruros solubles como los insolubles se convierten a tetrafluoruro de silicio (p.eb. -65°C) al calentarlos con arena de cuarzo (sílice) y ácido sulfúrico concentrado:



El gas se puede absorber en una gota de agua; al reaccionar produce ácidos silícico y fluorosilícico:



El molibdato de amonio convierte estos productos en ácido silicomolibdico,  $\text{H}_8\{\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6\}$ . Este, a diferencia del ácido molibdico, oxida la bencidina en disolución acética transformándola en un colorante azul, con producción simultánea de azul de molibdeno ( $\text{Mo}_2\text{O}_3$ ).<sup>(28)</sup>

Límite de identificación: 1 µg de flúor.

Límite de dilución: 1:50,000.

#### **I.D.6. Prueba con azoarzonato de zirconio.**

El azoarzonato de zirconio insoluble, pardo, formado por la acción del ácido p-dimetilaminoazobencenarsónico sobre las sales de zirconio, reacciona con los fluoruros produciendo iones incoloros  $[\text{ZrF}_6]^{2-}$  y ácido p-dimetilaminoazobencenarsónico rojo.<sup>(28)</sup>

Cuando se agrega una pequeña cantidad de disolución ácida del fluoruro al complejo de zirconio, se observa un cambio de color en la disolución de pardo a rojo, lo cual indica la formación del fluoruro de zirconio.

Con relación a las interferencias que se presentan en esta prueba para la identificación de flúor, son las mismas que para la prueba con alizarina. Dichos iones interfieren, ya que producen compuestos insolubles o, de la misma manera que el ion fluoruro, complejos solubles estables. Estos iones interferentes incluyen los fosfalos, arseniatos, sulfatos y tiosulfatos. La interferencia debida a los sulfatos es apreciablemente menor que en la prueba de zirconio-alizarina.

Límite de identificación: 0.25 µg de flúor.

Límite de dilución: 1:200,000.

#### **I.D.7. Prueba con el complejante de alizarina-cerio (III) o lantano.**

Los iones fluoruro cambian el color rojo del quelato del complejante de alizarina (1,2-dihidroxi-9,10-antraquinona) con cerio trivalente a azul-lila, el color propio del complejante de alizarina. El comportamiento de lantano-alizarina es análogo.<sup>(7,33)</sup>

Límite de identificación: 0.2 µg de flúor.

Límite de dilución: 1:1,800,000.

### I.E. METODOS DE ANALISIS PARA FLUORUROS EN SUELOS

La técnica analítica clásica para la determinación de fluoruros totales en rocas o muestras de suelos es el método de la destilación de Willard-Winter. Este procedimiento depende de la liberación del flúor presente en la muestra mediante una técnica adecuada de descomposición, la posterior separación del flúor de iones que puedan interferir en el análisis (p. ej.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) mediante una destilación con vapor, y, por último su determinación mediante un método adecuado, que puede ser por ejemplo, una titulación o determinación colorimétrica.<sup>(60)</sup>

Una de las técnicas empleadas para la determinación del contenido total de flúor en suelos implica el tratamiento de las muestras con ácido sulfúrico caliente y posterior destilación del ácido hexafluorosilícico,<sup>(38)</sup> o del ácido fluorhídrico.<sup>(60)</sup> El proceso de descomposición libera otros iones además de fluoruros, que pueden interferir en la determinación, por lo que es necesario separarlos.

Los vapores de ácido fluorhídrico, liberados por calentamiento con ácido sulfúrico concentrado, tienen un efecto corrosivo sobre el vidrio. La adsorción química del ácido fluorhídrico sobre el vidrio puede ser aplicada, en la identificación de fluoruros y silicofluoruros, los que se comportan de la misma manera,<sup>(28)</sup> sin embargo, es necesario considerar que este proceso de adsorción puede implicar la obtención de resultados erróneos en un análisis en el que se cuantifica flúor como ácido fluorhídrico o hexafluorosilícico. Es importante, considerar también la volatilidad del  $\text{HF}$ ,<sup>(37,62)</sup> cuando se emplea una técnica analítica en que los fluoruros se conviertan a su hidruro.

Se informa que la descomposición de las muestras de suelos también se puede llevar a cabo, mediante procesos como son la sinterización con una mezcla de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{KNO}_3$ , la fusión alcalina con una mezcla de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$ , o la fusión con  $\text{NaOH}$ ; la cuantificación posterior de los fluoruros se puede hacer mediante el electrodo selectivo de fluoruros, cuya membrana contiene  $\text{Eu-LaF}_3$ .<sup>(60)</sup>

Otros métodos para la cuantificación de fluoruros son la titulación con nitrato de torio, en que se utiliza como indicador alizarina.



o un método espectrofotométrico, en el que se emplea el disulfonato de sodio de 2-(parasulfonilazo)-1,8-dihidroxi-3,6-naftaleno.<sup>(60)</sup>

Es posible cuantificar iones fluoruro, aún aquellos que forman parte de compuestos insolubles, mediante soluciones ácidas de zirconio-alizarina. En este caso, el fluoruro de calcio por ejemplo, se disuelve fácilmente en soluciones acuosas calientes de sales que forman iones complejos, en presencia de pequeñas cantidades de ácido. De la misma manera, se pueden utilizar para este propósito el bórax, que sin duda forma ácidos fluorobóricos, sales de berilio, aluminio, hierro y cromo, que tienen una acción disolvente al formar los respectivos ácidos fluoromelánicos.<sup>(26,28)</sup>

Larsen *et al*<sup>(51)</sup> informan un método para determinar fluoruros solubles mediante la adición de  $\text{CaCl}_2$ , y comparan sus resultados cuando usan  $\text{AlCl}_3$  para extraer fluoruros. Mencionan que la solubilidad de los fluoruros aumenta en gran medida, quizá debido a la formación de los complejos solubles de aluminio. Sin embargo, ellos no consideran que puedan extraer fluoruros insolubles.

Todos estos métodos son muy elaborados, requieren varios pasos para el análisis, y son susceptibles a producir datos erróneos, ya sea por la pérdida de materiales volátiles como el HF, o adsorción del HF en el vidrio del equipo de destilación, o en el caso de las fusiones alcalinas, pérdidas por solubilización incompleta.

## I.F. PROPIEDADES Y COMPUESTOS DEL FLUOR.

En este apartado se hará una breve descripción del flúor y su química, particularmente cuando se encuentra como fluoruro y en especial cuando reacciona con metales.

Químicamente el flúor es el elemento no metálico más reactivo, con un potencial de oxidación mayor al del ozono.<sup>(48)</sup> Se combina directa o indirectamente para formar compuestos fluorados con casi todos los demás elementos, con excepción de algunos de los gases nobles.<sup>(21)</sup> En la naturaleza no se encuentra libre excepto, en cantidades vestigiales oculto en ciertas fuentes de espato flúor asociado con minerales radioactivos. Es el 13º elemento más abundante sobre la Tierra. El espato flúor (o fluorita) es la fuente más importante de flúor y sus compuestos; la criolita,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , se encuentra como la segunda fuente más importante de los minerales de flúor. Cantidades apreciables de flúor se encuentran presentes en fluoroapatita,  $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$ , y en otras rocas fosfóricas. Los minerales fluelita,  $\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , y topacio,  $(\text{AlF}_2)_2\text{SO}_4$ , contienen flúor como componente mayoritario; la turmalina y algunas especies de mica también contienen pequeñas cantidades de flúor.<sup>(21)</sup>

En organismos animales, el flúor se concentra en las partes calcáreas de su anatomía (huesos, dientes, conchas marinas, etc.).

El flúor atómico tiene la configuración electrónica  $1s^2, 2s^2, 2p^5$ . Se puede esperar que obtenga una configuración electrónica más estable mediante dos caminos: a) ganando un electrón para formar fluoruro o b) compartiendo electrones para formar un enlace covalente. El flúor es el elemento más electronegativo, consecuentemente, los enlaces

formados por él usualmente presentan un alto grado de carácter iónico. La química del flúor y sus compuestos difiere en muchos aspectos respecto a los demás halógenos <sup>(48)</sup>. Es el único elemento del grupo que es suficientemente electronegativo como para formar puentes de hidrógeno. Un buen número de elementos se encuentran con altos estados de oxidación en sus compuestos fluorados, lo que pocas veces sucede con los demás halógenos, <sup>(48)</sup> los compuestos  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{SeF}_6$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{IF}_7$ ,  $\text{OsF}_8$ ,  $\text{VF}_5$  y  $\text{MoF}_6$  se pueden citar como ejemplos. Similarmente, los complejos fluorados ocasionalmente exhiben altos números de coordinación respecto a los que presentan los diferentes centros de coordinación en particular, como en  $[\text{SiF}_6]^{2-}$ ,  $[\text{TaF}_7]^{2-}$ , y  $[\text{TaF}_8]^{3-}$ . Más aún, el flúor forma un amplio número de compuestos de coordinación, los cuales son más estables que los correspondientes complejos de los otros halógenos, los compuestos fluorados de este tipo que presentan un particular interés son aquellos formados con elementos de los grupos IIIa, IVa, y Va (13, 14 y 15 con la nueva nomenclatura de la tabla periódica). Los fenómenos anteriormente descritos pueden ser explicados, en parte, debido al pequeño tamaño y baja carga del ion fluoruro <sup>(48)</sup>.

Los fluoruros metálicos frecuentemente difieren en las estructuras cristalinas que presentan respecto a aquellas encontradas en los demás halogenuros del mismo metal, las que generalmente se pueden entender al considerar el tipo de fórmula, la relación de radios del catión al anión, y al asumir que se establecen enlaces no-direccionales (iónicos) dentro de la red tridimensional. Los demás halogenuros en muchos casos, se forman a partir de cadenas, láminas, u otros tipos de estructuras moleculares en las cuales las fuerzas direccionales (covalentes) son las que operan. Estas diferencias no se encuentran en los halogenuros de elementos muy electropositivos, tales como los metales alcalinos y alcalinotérreos (con excepción de berilio y magnesio), pero son claramente ilustrados por los halogenuros de los metales de transición y post-transición. En muchos casos la solubilidad de los fluoruros metálicos es excepcional, por lo que la insolubilidad de algunos compuestos como el fluoruro de calcio,  $\text{CaF}_2$ , los fluoruros de las tierras raras, y los fluoruros de plata y talio son notorios. Los fluoruros metálicos solubles son tóxicos; sin embargo, existe evidencia de que pequeñas cantidades de fluoruros promueven la formación del esmalte dental resistente a las caries <sup>(50)</sup>.

### ***1.G. HIPOTESIS DE TRABAJO***

Dado que el flúor presenta una gran afinidad por los metales, pensamos que el análisis de fluoruros en suelos se puede realizar mediante la formación de compuestos metal-fluorados, ya que mediante la formación de estos compuestos se pueden desplazar los equilibrios de disociación de compuestos fluorados insolubles, principalmente el de fluorita.

Debido a que los compuestos metal-fluorados en su mayoría carecen de color, se requerirá del uso de algún agente colorido que permita la cuantificación (espectrofotométrica) del flúor de manera indirecta.

De manera similar, suponemos que el desplazamiento del equilibrio de disociación de la fluorita podrá ser posible al poner en contacto la fluorita con algún agente complejante de calcio en disolución acuosa. Así mismo, el desplazamiento del equilibrio de disociación de la fluorita se llevará a cabo en condiciones suaves de presión, temperatura y acidez.

# CAPITULO 1 ANTECEDENTES (Segunda parte)

En esta segunda parte del capítulo, se pretende hacer una breve descripción de la química y propiedades del aluminio, principalmente como Al(III). Se dan a conocer algunos de los métodos existentes para identificar la presencia de aluminio en diferentes tipos de matices y se mencionan algunas de las características más importantes de los compuestos reportados en la literatura del tipo  $[Al(Flavona)_y]X_n$

## 1.1. CARACTERISTICAS GENERALES DEL ALUMINIO

A diferencia del boro, el aluminio elemental es definitivamente metálico. Sin embargo, en algunos de sus compuestos, el aluminio presenta en pequeño grado propiedades que con frecuencia están asociadas con los semimetales forma un óxido notablemente anfótero, y halogenuros que son ligeramente volátiles.<sup>(54)</sup> Las soluciones acuosas de las sales de aluminio son ácidas debido a la hidrólisis del  $Al^{3+}$  (ac). El intenso campo eléctrico del ion relativamente pequeño y altamente cargado, atrae aparentemente a los electrones alejándolos de las moléculas de agua vecinas y permitiendo a éstas convertirse en donadores de protón. El  $Al^{3+}$  acuoso es un ácido casi tan fuerte como el ácido acético ( $pK_a = 4.76$ ,  $25^\circ C$ )<sup>(54)</sup> El aluminio forma compuestos tanto del tipo iónico, como del tipo covalente. Normalmente forma compuestos presentando un estado de oxidación formal de (III), sin embargo, en ocasiones presenta los estados de oxidación (I) y (II).<sup>(21)</sup> Los compuestos de aluminio del tipo  $AlX_3$ , se comportan como ácidos de Lewis y pueden aceptar donadores electrónicos ya sea como moléculas neutras o como aniones, para formar especies tetraédricas. Todos los trihalogenuros de aluminio son especies diméricas (ver fig. 1.1), incluso en estado gaseoso; lo cual no es comparable con la química del boro, primer elemento de la familia <sup>(21)</sup>

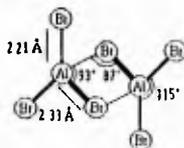


FIG. 1.1 Dímero de tribromuro de aluminio

Esta estructura de puente es aparentemente una característica bastante general de los sistemas deficientes en electrones, donde la formación de enlaces por el proceso usual de coparticipación electrónica lleva a una configuración electrónica de capa incompleta

El aluminio es el elemento metálico más abundante sobre la corteza terrestre (8.8% de su masa), presentándose ampliamente distribuido en la naturaleza como silicatos, tales como micas y feldespatos; como óxidos o hidróxidos (bauxita) o como algunos otros tipos de compuestos como la criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ).<sup>(20)</sup>

### I.I.1. COMPUESTOS CON LIGANTES OXIGENADOS

Estequiométricamente sólo existe un óxido de aluminio, llamado, alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Sin embargo, existen diversas especies polimórficas, cuya formación depende de las condiciones de preparación. Hay dos formas anhidras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , llamadas  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . En la  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  los iones oxígeno presentan un arreglo hexagonal de empaque cerrado y los iones aluminio se encuentran distribuidos simétricamente a lo largo de los intersticios octaédricos. La  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  presenta una estructura a la que algunas veces se refieren como "espinela defectuosa", esto es, presenta una estructura de espinela (ver fig. 1.2) con deficiencia de cationes. Existen diversas formas hidratadas de la alúmina, correspondientes a las estequiometrías  $\text{AlO}\cdot\text{OH}$  y  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; ambos tipos se obtienen tanto sintética como naturalmente. Existe otro tipo de compuestos a los que se refieren como  $\beta$ -alúminas, las cuales contienen dentro de su estructura iones como  $\text{Na}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , presentando una composición típica  $\text{Na}_{1.67}\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{10.33}\text{O}_{17}$ ; este tipo de compuestos pueden actuar como intercambiadores iónicos, presentan una alta conductividad y son usados como electrolitos sólidos para baterías.<sup>(20)</sup>

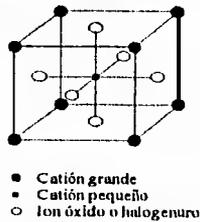
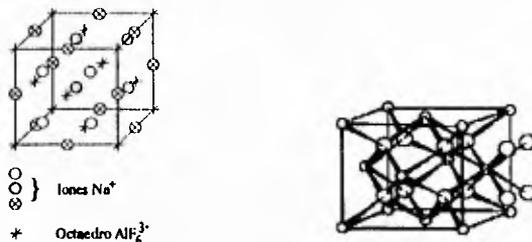


FIG. 1.2 Estructura de espinela

El aluminio forma acuaiones octaédricos bien definidos  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , formándose muchas sales incluyendo halógenos hidratados, sulfato, nitrato y perclorato. Los fosfatos no son muy solubles.

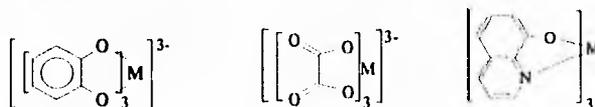
El  $Al^{3+}$  forma complejos 4-, 5- y 6-coordinados que pueden ser catiónicos como  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$  o  $[Al(OSMe_2)_6]^{3+}$ , neutros, por ejemplo,  $AlCl_3(NMe_3)_2$ , o aniónicos, como  $[AlF_6]^{3-}$ .

Uno de los minerales más importantes es la criolita, cuya estructura (vea fig 1.3) es adoptada por muchas otras sales que contienen cationes pequeños y aniones grandes octaédricos, o con inversión de cationes y aniones, por muchas sales del mismo tipo a  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ . Dicha estructura está muy relacionada con las adoptadas por muchos compuestos de los tipos  $M^{2+}[Al_6]^{2-}$  y  $[ML_6]^{2+}Z^{2-}$ . Las dos últimas estructuras son esencialmente las de fluorita y antífluorita (vea fig. 1.4, excepto en que los aniones -o cationes- son octaedros cuyos ejes están orientados paralelamente a las aristas del cubo). La relación entre las dos estructuras (figs. 1.3 y 1.4) puede verse, si todos los iones  $Na^+$  (indicados en las figuras mediante círculos abiertos o marcados con una "x") que comprenden el del centro y los situados en las aristas se separan, la estructura criolita llega a ser la estructura del tipo fluorita,  $M^{2+}[Al_6]^{2-}$ .



FIGS. 1.3 y 1.4. Estructura de criolita y estructura de fluorita

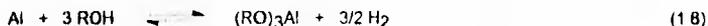
Muchos de los compuestos octaédricos importantes son los que poseen anillos quelatos, conteniendo algunos de los típicos  $\beta$ -dicetonas, pirocatecol, ácidos dicarboxílicos y 8-quinolinol (ver figs. 1.5, 1.6, y 1.7 respectivamente).<sup>(20)</sup> Los complejos neutros son solubles en disolventes orgánicos pero insolubles en el agua.



FIGS. 1.5, 1.6 y 1.7. Complejos metálicos de pirocatecol, ácido dicarboxílico y 8-quinolinol

Los  $\beta$ -cetoenolatos, como el acetilacetato, contienen generalmente un núcleo octaédrico  $AlO_6$ , con distancias Al-O entre 180 y 190 pm, poseen puntos de fusión bajos (< 200°C) y se vaporizan sin descomposición (77). Los  $\beta$ -cetoenolatos de aluminio son compuestos estereoquímicamente no-rígidos y sobre ellos se producen reacciones de intercambio de ligantes en disolución (77). Existe evidencia de que en este tipo de compuestos existen tanto contribuciones  $\sigma$  como contribuciones  $\pi$  en los enlaces Al-O del grupo central  $AlO_6$ . La estequiometría de los compuestos descritos normalmente es 2:1. Muchos otros compuestos orgánicos entre los cuales se incluyen los éteres, aldehídos, cetonas, ésteres, nitro compuestos, alquil fosfatos, sulfoxidos, ureas, halogenuros de ácido y amidas; forman compuestos O-donadores con el Al, prevaleciendo en éstos una estequiometría 1:1, aunque existen aductos con estequiometría 2:1. Los complejos aniónicos se aislan en forma de sales de grandes cationes monovalentes. Los  $\beta$ -quinolatos se utilizan con propósitos analíticos (77).

El aluminio forma alcóxidos que se consideran más importantes que los obtenidos con los demás elementos del mismo grupo (21). El isopropóxido se usa mucho en química orgánica para catalizar la reducción de aldehídos y cetonas por alcoholes o viceversa (reacciones de Meerwein-Ponndorf-Oppenauer-Verley). Los alcóxidos pueden obtenerse por las reacciones:



Los alcóxidos de aluminio son solubles en muchos disolventes orgánicos, y existen en varias formas líquidas y sólidas, dependiendo del grado de polimerización (77). Todos son hidrolizados rápidamente, liberando el alcohol correspondiente y dando sólidos blancos en los cuales los enlaces Al-O-Al son comunes (77). Muchos de los alcóxidos son diméricos, triméricos o incluso tetraméricos, en ellos se encuentran átomos de Al presentando tetra y hexacoordinación. Los alcóxidos se hidrolizan vigorosamente en el agua. El *ter*-butóxido es un dímico cíclico en los disolventes (vea fig. 1.8), mientras que el *iso*-propóxido es un tetrámero a temperaturas ordinarias y un trimero a temperaturas altas (vea fig. 1.9). Los grupos alcóxilo terminales y puentes pueden distinguirse mediante sus espectros de RMN (62). Otros alcóxidos forman dímeros y trímeros



FIGS 1.8 y 1.9. Dímero de *ter*-butóxido de aluminio y tetrámero de *iso*-propóxido de aluminio

Una de las partes más importantes y estudiadas de la química del Al y Ga es la de los aniones hidruro tetraédricos,  $[\text{AlH}_4]^-$  y  $[\text{GaH}_4]^-$ , que son similares al  $[\text{BH}_4]^-$ . Las estabildades térmicas y químicas varían con la capacidad del grupo  $\text{MH}_3$  para actuar como receptor en la reacción:



El orden es  $\text{B} > \text{Al} > \text{Ga}$ . Así, el  $\text{LiGaH}_4$  se descompone lentamente incluso a  $25^\circ\text{C}$  a  $\text{LiH}$ ,  $\text{Ga}$  y  $\text{H}_2$  y es un agente reductor más suave que el  $\text{LiAlH}_4$ . El compuesto más importante es el tetrahidruroaluminato de litio que se utiliza mucho en química orgánica e inorgánica como agente reductor, siendo capaz de llevar a cabo muchas reducciones que de otro modo resultarían tediosas o difíciles, por ejemplo  $(\text{COOH})$  a  $(\text{CH}_2\text{OH})$ . Es un sólido cristalino, no volátil, de color blanco cuando está puro, pero normalmente gris. Es estable por debajo de  $120^\circ\text{C}$  en condiciones anhidras y es soluble en éter dietílico, tetrahidrofurano y glicinas.<sup>(21)</sup>

Entre los ligantes orgánicos que forman compuestos O-donadores con trihalogenuros de aluminio, excepto con  $\text{AlF}_3$ , están los éteres, aldehidos, cetonas, ésteres, nitro compuestos, alquil fosfatos, sulfóxidos, ureas, cloruros de ácidos y amidas. La estequiometría prevaleciente es 1:1, aunque existen los aductos  $\text{AlX}_3\cdot\text{éter}$  2:1, algunos nitro complejos de esta forma y algunos 1:2 como  $(\text{Al}_2\text{X}_6\cdot\text{L})$ . Los complejos con éter tienden a descomponerse por calentamiento, dando mezclas que incluyen  $\text{AlX}_2\text{OR}$ , y una clase de aductos  $\text{AlX}_3$  que son muy reactivos, susceptibles a la hidrólisis y a los ataques nucleofílicos. En los compuestos de aluminio que contienen ligantes O-donadores, en que el oxígeno proviene de un grupo carbonilo, la frecuencia de vibración  $\nu(\text{C}=\text{O})$  disminuye, mostrándose con ello la formación de los compuestos de coordinación.<sup>(77)</sup>

## I.H.2. COMPUESTOS CON LIGANTES NITROGENADOS

Existen una gran variedad de compuestos de aluminio con ligantes nitrogenados; la mayoría de ellos son aductos tetraédricos, los cuales en su mayoría, presentan una simetría  $\text{C}_{3v}$ . También existen compuestos de coordinación de aluminio con ligantes nitrogenados, tales como las iminas, la morfolina o bupiridinas, en las que el aluminio presenta tetra, penta o hexacoordinación.<sup>(77)</sup> Muchos de los compuestos que forma el aluminio con ligantes nitrogenados son oligómeros del tipo  $(\text{RAINR})_n$ , donde  $n = 2, 3$  ó  $4$ . Dentro de este tipo de compuestos se presentan frecuentemente aquellos que tienen estructuras semejantes a los boranos, es decir, en forma de cúmulos metálicos, en los cuales se encuentran frecuentemente anillos  $(\text{AlN})_n$ ,  $n = 2, 3$ ; los cuales son comúnmente muy estables; tanto que, en este tipo de compuestos de pueden realizar halogenaciones que de otra manera serían extremadamente difíciles.<sup>(22)</sup> Cuando el ligante que se une al

Al presenta dos o más átomos donadores de electrones, que no pueden unirse simultáneamente con el Al, es frecuente encontrar que se produce isomería de enlace, un ejemplo de este tipo de ligantes es el tiocianato (72) De manera general en este tipo de compuestos de Al los enlaces que se producen son de tipo  $\sigma$ , aunque algunos autores proponen la existencia de compuestos con enlaces de tipo  $\pi$  entre el Al y el N donador. La longitud de enlace típica Al-N es aproximadamente de 197 pm

### 1.H.3. HALOGENOS COMO LIGANTES

La molécula de  $\text{AlF}_3$ , plana trigonal, con una distancia Al-F de 163 pm, se produce en fase gaseosa cuando el trifluoruro de aluminio sublima (1,272°C a 1 atm).

El  $\text{AlF}_3$  cristalino se puede obtener a partir de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y HF a 700°C. La red contiene átomos de aluminio hexacoordinado con distancias Al-F de 179 pm. Los hidratos,  $\text{AlF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 3$  a 9) se deshidratan con dificultad. A diferencia de los demás halogenuros, el  $\text{AlF}_3$  anhidro es insoluble en disolventes inertes y solamente ligeramente soluble en agua. Es más soluble en presencia de HF, formando los complejos  $[\text{AlF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{AlF}_n(\text{OH})_{6-n}]^{3-n}$  y  $[\text{AlF}_3(\text{OH}_2)_3]$  detectable mediante RMN y otros medios (1,57)

Existen muchos fluoroaluminatos complejos, ya sea naturales o sintéticos, en los que se encuentran presentes unidades octaédricas de  $\text{AlF}_6$ , como  $[\text{AlF}_6]^{3-}$ , en cadena o estructuras de red, donde las unidades adyacentes comparten ápices. En el compartimiento de los bordes, en los cuales se permiten la producción de distancias cortas  $\text{Al} \cdots \text{Al}$  y las uniones Al-F-Al en la molécula se acercan a la geometría lineal. Los sólidos de  $M_3[\text{AlF}_6]$  asumen estructuras con redes cúbicas a elevadas temperaturas (la sal de Li a 597°C, Na a 560°C, K a 300°C). (77) Las estructuras a temperatura ambiente son menos regulares. Los estudios estructurales recientes incluyen a aquellos hexafluoroaluminatos alcalinos y alcalinotérreos,  $\text{Ba}_3(\text{AlF}_6)_2$ ,  $\text{BaZnAlF}_9$  (en los cuales  $M/\text{AlF}_6$  octaédrico se encuentran unidos dentro de iones tetraméricos) y  $\text{Hg}_2\text{AlF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (en los cuales  $\text{AlF}_6$  octaédrico está unido a través de fluoruros *trans* dentro de cadenas infinitas). (31) En  $\text{KAlF}_4$ , redes de grupos  $\text{AlF}_6$  están conectadas por cuatro esquinas (77)

La importancia de los trihalogenuros de aluminio reside en el hecho de que son aceptores electrónicos muy fuertes, por lo que sirven eficientemente como catalizadores de algunas reacciones orgánicas del tipo Friedel-Crafts (50,84)

#### 1.1.4.1. LIGANTES MIXTOS

Se han preparado una serie de complejos con bases de Schiff como piridoxal amino ácido, en los cuales el aluminio está coordinado trigonalmente a un átomo de nitrógeno y dos átomos de oxígeno (76). Estos proveen un modelo para el intermedio en las reacciones de aminoácidos catalizadas por piridoxal. A algunos complejos con bases de Schiff producidos en las reacciones de las bases con  $Al(OPr^i)_3$  se les han asignado estructuras con aluminio pentacoordinado. (2,32)

Se conocen una variedad de compuestos quelato de  $Al^{3+}$  con átomos de nitrógeno y/u oxígeno a partir de datos de las constantes de estabilidad. Su formación ilustra algunos aspectos de la química de coordinación del Al. Los sistemas con agentes quelatantes y otros ligantes multidentados proveen medios de regulación de la reactividad de compuestos de aluminio. Por ejemplo, los alcóxidos de aluminio se pueden convertir a los derivados amino-alcohol para conferirles solubilidad en agua y cierto grado de estabilidad hidrolítica a los materiales sensibles a la humedad (77)

En un estudio de las interacciones con ligantes multidentados, los espectros de IR muestran que los aniones complejos de aluminio, galio, indio o talio con ácido oxámico ( $[M(NHCOCO_2)_3]^{3-}$ ) se coordinan via el oxígeno del grupo carboxilo y el nitrógeno amídico, después de la ionización de uno de los hidrógenos del grupo  $NH_2$ . (77)

Existen estudios sobre aluminio-porfirinas. El hidroxioctaetilporfirinatoaluminio se acetila y silicila fácilmente en el grupo OH. El complejo tiene estabilidad limitada en medio ácido (77). El metóxido de tetrafenilporfirinatoaluminio (TTPAIOMe) promueve la reacción de  $CO_2$  con óxido de propileno para producir carbonato de propileno bajo condiciones muy suaves. (77). Los complejos de aluminio, galio e indio con ftalocianina son de gran interés para la fotocatalisis. (52,81)

## I.I. PRUEBAS DE IDENTIFICACION Y CUANTIFICACION DE ALUMINIO

Existen diversas pruebas de identificación y cuantificación de aluminio, ya sea en estado metálico, o formando parte de compuestos de muy diversas clases, en las que el aluminio forma parte de compuestos neutros, aniónicos o catiónicos. En esta sección se dan a conocer algunas de las técnicas de identificación y cuantificación del aluminio, principalmente cuando se encuentra formando parte de compuestos, mas que en estado metálico *per se*.

### I.I.1. PRUEBAS DE IDENTIFICACION

#### I.I.1.a) Prueba con alizarina.

Las sales de aluminio reaccionan con soluciones amoniacales de alizarina (violeta) (ver fig. 1.10 (I)) produciendo un precipitado rojo violeta, el cual, una vez formado, es estable en ácido acético diluido. Se propone, a partir de la estructura de la alizarina, que el precipitado es la sal compleja mostrada en la figura 1.10 (II).\*

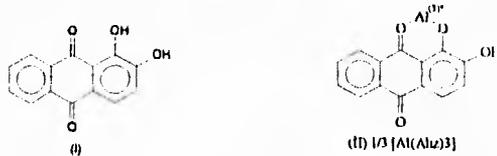
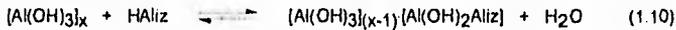


FIG. 1.10 Alizarina (I) y  $[Al(Aliz)_3]$  (II).

Existen buenas razones para creer que el precipitado es un sistema de adsorción (laca) de  $Al(OH)_3$  con alizarina. La producción de esta laca implica la adsorción química, esto es, la alizarina o su anión está unida a la superficie de las partículas de gel de  $Al(OH)_3$ .



\* El asterisco que se encuentra en la estructura (II) de la figura 1.10 significa que existen tres moléculas de morina por cada átomo de aluminio.

Este esquema intenta mostrar que la reacción del gel de alúmina con la alizarina no da por resultado la producción de  $Al(Aliz)_3$  como una fase separada, pero en cambio indica que los átomos de Al en la superficie del gel se encargan de enlazar los radicales de alizarina sin dejar su fase de asociación. Los sitios de unión en la molécula de alizarina son probablemente los mismos que se muestran en la figura 2 10 (II), esto es, hay enlazamiento quelante, pero con la diferencia de que el átomo de Al nunca retiene tres radicales de alizarina (28)

Límite de identificación: 0.15  $\mu g$  de aluminio.

Límite de dilución: 1:333.000

#### I.I.1.b) Prueba para aluminio en presencia de otros metales del grupo del sulfuro de amonio.

El hierro, el uranio, el cromo y el manganeso forman laca colorida de alizarina y, por lo tanto, interfieren en la prueba de Al-Alizarina. En algunos casos, la interferencia puede ser eliminada por precipitación en forma de ferrocianuros. Así, cuando la precipitación se efectúa en papel filtro impregnado con ferrocianuro de potasio, la sal de aluminio difunde a través de los capilares a la zona de agua que circunda a la mancha de precipitado y puede ser identificada ahí por la reacción con alizarina (28)

Los límites de identificación para el aluminio en presencia de cantidades variables de los otros metales son:

- 4.0  $\mu g$  de Al en presencia de 800  $\mu g$  de Fe.
- 3.0  $\mu g$  de Al en presencia de 300  $\mu g$  de Fe + 750  $\mu g$  de Cr.
- 1.4  $\mu g$  de Al en presencia de 3,912  $\mu g$  de Mn.
- 0.6  $\mu g$  de Al en presencia de 60  $\mu g$  de Fe + 372  $\mu g$  de Mn.
- 0.6  $\mu g$  de Al en presencia de 30  $\mu g$  de Fe + 180  $\mu g$  de Zn.
- 0.1  $\mu g$  de Al en presencia de 30  $\mu g$  de Zn + 20  $\mu g$  de Mn.
- 0.5  $\mu g$  de Al en presencia de 100  $\mu g$  de U.
- 0.6  $\mu g$  de Al en presencia de 30  $\mu g$  de Fe + 72  $\mu g$  de Co.

**1.1.1.c) Prueba con quinalizarina.**

La quinalizarina (1,2,5,8-tetrahidroxiantraquinona) que es especialmente útil para la identificación del berilio, también es un reactivo sensible para el aluminio, con el cual forma una laca de color rojo-violeta estable frente al ácido acético. Es necesario llevar a cabo la reacción en disolución amoniacal, como en la formación de la laca de alizarina y luego acidificar con ácido acético.<sup>(28)</sup>

Límite de identificación: 0.005 µg de Al.

Límite de dilución: 1:2,000,000.

**1.1.1.d) Prueba con Azul Cromo Puro Firme B.**

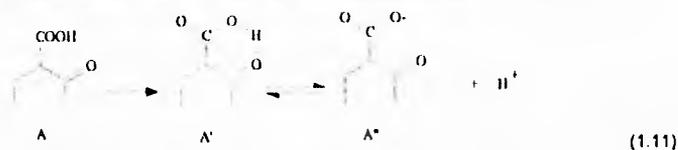
Cuando se trata una sal de aluminio en disolución de un ácido mineral con una disolución acuosa del colorante oxitrifenilmetano, conocido como Azul Cromo Puro Firme B (ver fig 1.11 (I)), el ácido del colorante precipita.<sup>(25)</sup> Sin embargo, cuando el sistema se neutraliza o se alcaliniza con amoníaco y se acidifica posteriormente con ácido sulfúrico diluido y se agita con éter, se observa que la fase etérea es de color amarillo y la fase acuosa roja.<sup>(25)</sup> La primera contiene el ácido del colorante no usado y la última el compuesto de aluminio-colorante en forma del compuesto complejo mostrado en la figura 1.11 (II), en el cual el aluminio forma parte del anión resultante.



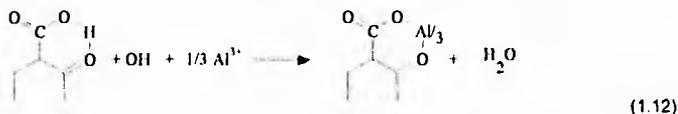
FIG. 1.11 Colorante Azul Cromo Puro Firme B (I) y Compuesto  $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{O}(\text{TFM})_3)]$  (II)

El hecho de que (1.11 (II)) se forme sólo en disolución neutra o básica, pero no en disolución de ácido mineral, puede ser explicado como sigue:

El ácido del colorante de la figura 1.11 (I), contiene al grupo A en la forma A' de quelato protonado no reactivo, en un equilibrio dependiente del pH con el anión reactivo A<sup>-</sup>. En consecuencia, se obtiene por alcalinización una cantidad adecuada de iones A<sup>-</sup> de este equilibrio (1.11):



Todos los colorantes del hidroxitrifenilmetano que contienen el grupo A, reaccionan de la misma manera que el Azul de Cromo Puro Firme B cuando se ponen en contacto con sales de aluminio en medios básicos. A estas reacciones coloridas se les puede dar la formulación general:



Los compuestos quelatos producidos como se muestra en (1.12) no se descomponen de inmediato, ni aún por ácido sulfúrico (1:1) y, por lo tanto, sobre esta base se ha ideado una prueba sensible para el aluminio (Las sales trivalentes de cromo muestran un comportamiento análogo). Las reacciones coloridas son selectivas cuando la disolución por analizar se trata con un ligero exceso de carbonato de magnesio antes de introducir el reactivo. Es esencial que se use ácido sulfúrico para la acidificación; ya que si se emplea ácido clorhídrico, en el caso de que exista zirconio en la disolución, sus compuestos formados permanecen inalterados. El ácido sulfúrico probablemente descompone los compuestos coloridos de zirconio por formación de complejos de zirconio-sulfato. El Azul de Cromo Puro Firme B es el mejor reactivo porque su ácido colorante puede ser completamente extraído por éter, lo cual no es cierto para algunos colorantes emparentados.<sup>(25,26)</sup>

Límite de identificación: 0.1 µg de aluminio.

Límite de dilución: 1:500,000.

#### 1.1.1.e) Otras pruebas para los compuestos de aluminio.

El colorante Pontachrome Azul-Negro R (sal de cinc del 4-sulfo-2,2'-dihidroxi-azonaftaleno, Colorante Negro 12, C.1.) da una fluorescencia roja-anaranjada con las sales de aluminio en disolución de ácido acético (Límite de identificación: 2 µg de Al en un mL).<sup>(26)</sup> Esta prueba es específica para el aluminio, ya que mientras que el berilio, el cinc y el galio, que se comportan de manera semejante al aluminio en la reacción de fluorescencia con otros compuestos como la morina, no reaccionan con este colorante.

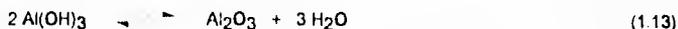
Cuando una disolución de la sal de amonio del ácido aurintricarboxílico (aluminón) que contiene acetato de amonio en la misma proporción, se pone en contacto con una disolución ácida de la sal de aluminio, se forma una laca roja que no se descompone por el amoniaco o por el carbonato de amonio (Límite de identificación 0.16 µg de Al) (35,79)

Los iones de aluminio desplazan a los iones de calcio del fluoruro de calcio y los iones de calcio se identifican mediante la reacción con glicoxal-bis(2-hidroxianilo).<sup>(42)</sup> A unos mg de CaF<sub>2</sub> en un tubo de microensayo se agrega una gota de la disolución neutra o ligeramente ácida por analizar, unas cuantas gotas del reactivo, una gota de NaOH al 10% y una gota de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> al 10%, la mezcla se extrae con unas gotas de cloroformo. La disolución cloroformica, en presencia de aluminio se torna roja. Se pueden identificar 0.5 µg de aluminio. La interferencia del cadmio se impide mediante la adición de NaCN, mientras que la del berilio por la adición de ácido tartárico. Si están presentes iones calcio en la disolución por analizar, ellos se eliminan por precipitación como oxalato. Otros iones no interfieren.

### 1.1.2. PRUEBAS CUANTITATIVAS

Existen diversos métodos de cuantificación de Al que van desde el análisis por vía húmeda y gravimetría,<sup>(5,65)</sup> métodos espectrofotométricos,<sup>(34,83)</sup> etc. Sin embargo, los más utilizados (aunque no los más sencillos) son los gravimétricos y muy recientemente los de absorción atómica.

Debido a que el óxido de aluminio es sumamente estable, muchos de los métodos de cuantificación de aluminio se basan en la determinación gravimétrica de éste como óxido. La cuantificación del aluminio al estado de óxido, tiene como base la precipitación del hidróxido, del cual se obtiene aquél por calcinación.



El hidróxido de aluminio puede precipitarse por varios métodos, de los cuales los más importantes se describen a continuación.

**1.1.2.a) Precipitación del hidróxido de aluminio por medio del amoníaco.**

La disolución de la sal de aluminio se trata con cloruro de amonio cristalizado, se lleva a ebullición y se precipita el hidróxido agregando gota a gota una disolución de hidróxido de amonio, hasta que éste quede en ligero exceso,<sup>(65)</sup> lo cual es fácil de controlar poniendo en la disolución dos gotas de rojo de metilo, este virará a amarillo cuando se haya añadido la cantidad necesaria de amoníaco. Se hierve durante dos minutos más, y el precipitado obtenido se filtra y se calcina.\*

**1.1.2.b) Precipitación por el método de Stock, con yoduro y yodato de potasio.**

Este método es más eficiente que el método anterior,<sup>(65)</sup> ya que no tiene el inconveniente de la redisolución del precipitado por el exceso de amoníaco, ya que se emplea una mezcla de yoduro y yodato de potasio para inducir la precipitación.

La disolución neutra o ligeramente ácida (si está muy ácida se neutraliza con hidróxido de sodio, hasta que principie la precipitación del hidróxido, el cual se redisuelve con unas gotas de ácido clorhídrico diluido), se trata con un exceso de disolución de partes iguales de disolución de yoduro de potasio al 25% y de yodato de potasio al 7%. En la reacción se libera yodo, el cual se hace reaccionar con tiosulfato de sodio hasta decoloración. Se agregan unos mL. más de la disolución de yoduro-yodato, con el fin de asegurarse de que la precipitación del aluminio sea completa. Se calienta el líquido a baño maría durante media hora, decolorando el yodo que pudiera ponerse en libertad con más disolución de tiosulfato de sodio. El precipitado obtenido se filtra, se lava y se calcina.

La precipitación del hidróxido de aluminio se debe a un fenómeno hidrolítico, según el cual cuando una sal de aluminio se pone en disolución acuosa, se efectúa la siguiente reacción reversible:

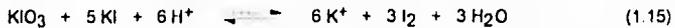


\* Este método de precipitación con amoníaco adolece de un error fundamental que proviene del carácter anfótero del hidróxido de aluminio, es decir, que es soluble tanto en ácidos como en bases, el amoníaco lo disuelve ( dando aluminato), por lo cual en este método, si ese reactivo se emplea en cantidad mayor a la necesaria, el hidróxido de aluminio se redisuelve.

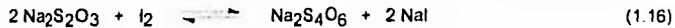
No es conveniente hervir largo tiempo después de hacer la precipitación del hidróxido de aluminio, debido a que las sales amoniacales se hidrolizan, poniendo en libertad el ácido correspondiente, el cual disolvería parte del hidróxido formado.

Cuando el óxido no ha sido calcinado a elevada temperatura (1,200°C) es higroscópico por lo que debe pesarse con las precauciones del caso.

El equilibrio (1.14) se desplaza hacia los productos si se eliminan los protones producidos, lo que tiene como consecuencia una mayor precipitación de  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ . En el método del yoduro-yodato, tiene lugar la siguiente reacción:



Para que la reacción sea completa, el yodo puesto en libertad se elimina por medio del tiosulfato de sodio, según la ecuación:



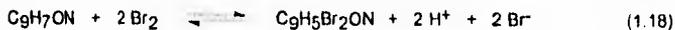
#### I.1.2.c) Determinación del aluminio por medio de la 8-hidroxiquinolina (oxina)

La disolución neutra de la sal de aluminio se acidifica con ácido acético y se adiciona acetato de sodio. En frío precipita el aluminio con una disolución de 8-hidroxiquinolina. Cuando la precipitación ha sido completa se coloca el vaso en baño de vapor hasta que el precipitado haya cristalizado bien, éste se filtra, se lava y se seca. La reacción que se lleva a cabo entre el aluminio y la oxina es la siguiente:



Mediante esta primera parte del método se puede determinar aluminio gravimétricamente; sin embargo también se puede determinar volumétricamente de una manera indirecta.

Cuando los cristales de  $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$  se redisuelven en un ácido fuerte, la reacción anterior se invierte y la oxina se puede valorar con bromo:



Otro método consiste en precipitar el catión con un exceso de una disolución patrón de oxina y, después de separar el precipitado por filtración, determinar el exceso de reactivo en el filtrado y aguas de lavado por valoración con disolución patrón de bromo (5)

### I.J. PRUEBA A LA GOTA CON MORINA

En la sección anterior se trataron algunas técnicas, tanto de identificación como de cuantificación del aluminio. En esta sección se da a conocer una última técnica de identificación de aluminio, la cual se extrapola a ser un método cuantitativo para la determinación del metal y por último se pretende usarla como método indirecto en la cuantificación de fluoruros

La morina, materia colorante del fustete, es la 2',3,4',5,7-pentahidroxiflavona (ver fig. 1.12 (I)). Sus soluciones alcohólicas reaccionan con las sales de aluminio en disolución neutra o acética dando una intensa fluorescencia verde en la luz ultravioleta y en la luz de día. La fluorescencia se debe a la formación de una sal compleja de aluminio con la morina con la estructura probable mostrada en la figura 1.12 (II), o a un compuesto de adsorción de la morina con la alúmina. Las sales de berilio, indio, galio, torio y escandio también forman compuestos fluorescentes con la morina. El pH del sistema tiene mucha influencia en estas reacciones (14). El único ion metálico cuya reacción es independiente del pH es el  $Zr^{4+}$  o su producto de hidrólisis. Si el aluminio va a ser identificado en presencia de otros miembros del grupo del sulfuro de amonio (según sistema de Mendeleiev), tales como hierro, cromo y manganeso, es necesario eliminar por disolución los compuestos de morina de estos elementos con varias gotas de ácido clorhídrico diluido. Además del aluminio, sólo el compuesto de zirconio resiste este tratamiento (28)

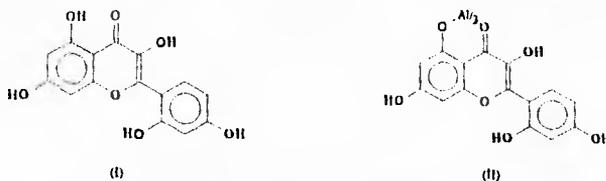


FIG. 1.12 Estructuras de morina (I) y de  $[Al(Mor)_3 \cdot 3H_2O]$  (II).

Límite de identificación: 0.005  $\mu$ g de Al.

Límite de dilución: 1:10,000,000.

### I.K. ESPECIES AISLADAS METAL-FLAVONAS

En la literatura existen diversos trabajos que se refieren al estudio y utilización de complejos metálicos de flavonas (8,9,14,19,23,29,34,41,43,45,46,47,71,83). En ellos se mencionan algunas de las características de los compuestos, como su estequiometría, su actividad óptica, etc.

En cuanto a los metales y cationes que se han reportado forman compuestos con la morina, se encuentran el berilio, (29,45,46) el aluminio (8,9,14,19,23,29,34,41,43,45,46,47,71,83), el zirconio, el galio, el indio, el escandio, el uranio (como ion uranilo) (47) y el torio, (28) sin embargo, en la mayoría de los trabajos realizados sobre este tema, se encuentra poca información relativa a las características físicas y químicas de los compuestos formados, concretándose al estudio de las propiedades ópticas de las soluciones acuosas o acuoso-etanólicas de los diversos compuestos, principalmente en lo que se refiere a los espectros de UV-Vis y de fluorescencia. Esto último debido a que la mayoría de los compuestos son fluorescentes con colores que van del amarillo al azul.

En la literatura se informan valores de pKa de la morina, (29,41) así mismo, se informa de compuestos formados entre flavonas y cationes metálicos; dentro de éstos trabajos se mencionan las relaciones metal-flavona presentados por algunos de ellos. Dentro de los compuestos M-Morina reportados se encuentran principalmente las relaciones 1:1 y 1:3 con aluminio; (23,45,46,83) 1:1, 2:2 y 1:2 con berilio; (29) 1:1 con galio; (46) 1:2 con cobre; (23) y 1:2 con uranilo. (47)

En los trabajos mencionados se reportan adicionalmente constantes de formación de algunos de los compuestos formados. (29,46) Los valores reportados de pKa de la morina, así como los valores de constantes de formación de muestran en la siguiente tabla

TABLA 1.1 CONSTANTES DE ACIDEZ DE LA MORINA Y CONSTANTES DE FORMACION DE COMPUESTOS  $[Al(Mor)_y]x_n$  REPORTADAS EN LA LITERATURA

Compuesto	Valor de la constante	Referencia
Morina	pKa <sub>1</sub> = 5.30	41
Morina	pKa <sub>2</sub> = 8.74	41
Morina	pKa <sub>1</sub> = 1.0	29
Morina	pKa <sub>2</sub> = 4.8	29
Morina	pKa <sub>3</sub> = 7.0	29
Morina	pKa <sub>4</sub> = 9.0	29
Morina	pKa <sub>5</sub> = 13.0	29
Al(Mor)	K <sub>f</sub> = 2.96 x 10 <sup>6</sup>	46
Be <sub>1</sub> (Mor)	K <sub>f</sub> = 3.95 x 10 <sup>5</sup>	29
Be <sub>2</sub> (Mor) <sub>2</sub>	K <sub>f</sub> = 1.22 x 10 <sup>5</sup>	29

Be(Mor) <sub>2</sub>	$K_f = 2.48 \times 10^5$	29
----------------------	--------------------------	----

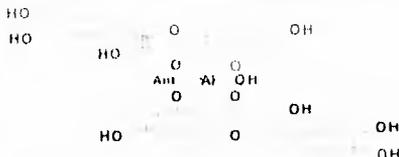
Braco *et al*.<sup>(8,9)</sup> realizaron diversos estudios acerca de la interacción del complejo Al-Morina con surfactantes no-iónicos, con objeto de aumentar la sensibilidad en las determinaciones espectrofotométricas y fluorométricas del aluminio.

El complejo Berilio-Morina ha sido estudiado fluorométricamente por Fletcher,<sup>(29)</sup> quien propone que en disolución se forman tres especies Be-Morina, cuyas relaciones son: el monómero, 1:1; el dímero, 1:1; y el complejo 2:1; incluso informa las constantes condicionales de dichas especies. Indica el efecto del pH sobre el sistema, y efecto del tiempo sobre la fluorescencia producida por las diferentes especies. Se informan los pKa's de la morina (ver tabla 1.1) y se realizan cálculos en base a diagramas de predominio de especies que permiten la elección del pH para mantener la presencia mayoritaria de la especie de morina elegida.

La morina ha sido extensamente utilizada para determinaciones espectrofotométricas y fluorométricas de Boro en presencia de ácido oxálico.<sup>(46)</sup> El complejo formado muestra un máximo de absorción en 505 nm y un máximo de fluorescencia en 425 nm. La queracitina y la rutina se han sugerido también como reactivos fotométricos. Con la queracitina en presencia de oxalatos, se forma un complejo mixto B-oxalato-queracitina cuya relación es 1:1:1. El complejo colorido de queracitina obedece la ley de Lambert-Beer en el intervalo de 0.0 - 0.5 ppm de Boro, el máximo de absorción se encuentra en una  $\lambda = 445$  nm.

Se conoce un gran número de reactivos orgánicos que producen fluorescencia con aluminio. Muchos de estos reactivos se han caracterizado por la presencia de sistemas conjugados de enlaces  $\pi$  que incorporan el grupo hidroxil-enol y un grupo carbonilo; el requerimiento anterior es muy común en la mayoría de las hidroxiflavonas, por lo que algunas de ellas se han usado como reactivos analíticos (fluorescencia) para la determinación de aluminio.<sup>(46)</sup> La fluorescencia y el color del complejo metálico dependen del número y la posición de los grupos hidróxido en la molécula de la flavona. Los grupos hidroxilo en las posiciones 2',3,5 muestran el mayor efecto en la fluorescencia, por lo que la morina (2',3,4',5,7-pentahidroxiflavona) y la diticetina (2',3,5,7-tetrahidroxiflavona) son las flavonas más sensibles hacia el aluminio. La morina y la queracitina han sido ampliamente usados como reactivos fluorimétricos para aluminio. Se ha informado que la morina forma un compuesto 1:1 con el aluminio, cuya constante de formación es  $K = 2.96 \times 10^6$  a 25°C. La sensibilidad en la determinación es de 0.001  $\mu\text{g/mL}$ .

El aluminio forma dos compuestos en mezclas de queracitina y antipirina, cuando se tiene un gran exceso de queracitina con respecto al aluminio, se forma en disolución un compuesto cuya relación es 2:1, y cuya estructura propuesta es la siguiente:

FIG 1 13 Complejo  $[Al(Quer)_2(Anth)(OH)]$ 

Fritz Will III realizó un estudio acerca de las condiciones para la determinación fluorimétrica de aluminio en el intervalo de partes por billón (ppb).<sup>(34)</sup> en él se mencionan el efecto que tienen sobre la fluorescencia el pH, la concentración de morina, la concentración de alcohol (etanol), el tiempo de reacción y la temperatura, menciona que el pH óptimo de trabajo para que la fluorescencia sea máxima, se encuentra en el intervalo [2.7 - 3.3]. Menciona que la fluorescencia permanece constante después de 20 min. y las disoluciones preparadas permanecen estables durante tres días. En el trabajo descrito se comenta que la temperatura aumenta la velocidad de reacción a tal grado que colocando la disolución en baño maría, se obtiene en medio min. el valor de fluorescencia obtenido en 20 min. a temperatura ambiente.

Un trabajo previo a éste, realizado por White,<sup>(83)</sup> propone que el aluminio puede ser determinado cuantitativamente por mediciones fotométricas utilizando la reacción entre aluminio y morina y aclara que las concentraciones de morina y alcohol, así como la temperatura y el pH deben ser controlados para obtener la máxima fluorescencia. Menciona que la máxima fluorescencia se obtiene cuando la disolución preparada contiene un 38% de etanol, una concentración de morina de  $5.96 \times 10^{-4}$  M y una concentración de aluminio de  $6.17 \times 10^{-3}$  M. Se comenta que al disminuir la temperatura, la fluorescencia presentada por la disolución aumenta, sin embargo, utilizan una temperatura de 27°C como temperatura de trabajo.

Se menciona que el color y la fluorescencia son producidos por el complejo Al-Morina cuya relación es 3:1, el cual se encuentra en estado coloidal, en este trabajo se especifica que se pueden cuantificar concentraciones de aluminio que se encuentran en el intervalo de 0.1 a 1.2 mg por litro.

Los complejos de uranio con diversas flavonas como la morina, la queracitina y galangina han sido reportados en la literatura.<sup>(47)</sup> Las relaciones estequiométricas han sido determinadas mediante métodos espectrofotométricos y se han desarrollado métodos para cuantificar el metal basados en la formación de compuestos complejos con flavonas. Katyai y Singh<sup>(47)</sup> determinaron que la estequiometría del compuesto formado entre la 5-hidroxi-7,8-dimetoxiflavona y el uranio es 1:2. La especie formada es de color anaranjado, es estable en condiciones normales de presión y temperatura y en disolución obedece la ley de Lambert-Beer en concentraciones que se encuentran en el intervalo de 1 a 15 ppm, por lo que se utiliza para la cuantificación de cantidades vestigiales de uranio.

## ***CAPITULO II RESULTADOS Y DISCUSION***

---

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de los experimentos y los cálculos realizados durante el desarrollo de este trabajo, así como la discusión de ellos, lo que permite llegar a las conclusiones que se presentan en el capítulo correspondiente.

### ***II.A. METODO ANALITICO***

El desarrollo del método analítico se basa en el principio de desplazamiento del equilibrio de disociación del fluoruro de calcio (fluorita), insoluble, mediante la interacción de la fluorita con otras especies presentes en la disolución. Las especies que favorecen la disolución pueden ser cationes metálicos o ligantes, tanto aniónicos como neutros, que produzcan equilibrios colaterales sobre las especies que intervienen en la reacción principal.

***Reacción principal:***



***Equilibrios colaterales:***

*sobre el calcio:*



*sobre el flúor:*



Se realizó una búsqueda exhaustiva para encontrar aquellas especies que pudieran cubrir las necesidades del problema de la mejor manera. Se requería, desde el punto de vista químico, que dichas especies presentaran las siguientes características:

- √ Formaran compuestos solubles en agua

- √ Formaran compuestos de coordinación muy estables ( $K_f > 10^6$ ), con el calcio o con el flúor, y/o con productos de solubilidad menores que el del el fluoruro de calcio ( $K_S < 10^{-10}$ ).

Adicionalmente a lo anterior, se pensó conveniente emplear reactivos de bajo costo

Las especies que encontramos que cumplen con estos requisitos son:

TABLA 2.1. ELEMENTOS PROPUESTOS PARA DESPLAZAR EL EQUILIBRIO (2.1).

Elemento	Intervalos de las constantes de formación. $(\log \beta)^{(49)}$
Aluminio	8.43 - 19.80
Berilio	5.10 - 11.80
Estaño	25.00
Hierro	5.20 - 11.90
Zirconio	8.80 - 21.90
EDTA	3.18, 10.61

NOTA: Los valores de  $\log \beta$  reportados en la tabla son condicionales y válidos a  $I = 0.1 M$  y  $25^\circ C$

**Aluminio.** El aluminio forma seis compuestos fluorados, entre los que se encuentran dos especies catiónicas, tres aniónicas y una especie neutra. Las constantes de formación de los compuestos aluminio-fluorados son relativamente grandes (ver tabla 2.1). El aluminio es poco tóxico,<sup>(7B)</sup> e incluso se trata de un elemento necesario para la vida. Las sales comerciales de aluminio son de relativo bajo costo, comparadas con las correspondientes a otros muchos elementos. En los suelos mexicanos prácticamente no se encuentran minerales de aluminio en los que el elemento se encuentre disponible para efectuar reacciones.<sup>(4)</sup>

**Berilio.** El berilio forma con el flúor cuatro compuestos muy estables, aunque éstos son menos estables que aquellos compuestos formados entre el aluminio y el flúor; sin embargo, el berilio presenta un inconveniente de consideración: *el berilio es un elemento muy tóxico.*<sup>(7B)</sup>

**Estaño.** El estaño forma un único compuesto con el flúor cuando presenta un estado de oxidación (IV), cuya constante de formación es muy grande, comparada con las de los complejos de aluminio-flúor, sin embargo, las sales de estaño (IV) son muy caras, poco estables y difíciles de conseguir.

**Hierro** Las constantes de formación de los compuestos de hierro-flúor son menores a las que presentan los compuestos aluminio-fluorados. Por otra parte, como se pretende cuantificar flúor presente principalmente en suelos, una desventaja que se tiene con el hierro es que en los suelos mexicanos se encuentra ampliamente distribuido y más disponible que el aluminio presente en ellos, lo que puede causar graves interferencias en el método (4)

**Zirconio** Aunque el zirconio forma compuestos fluorados con constantes de formación más elevadas que el aluminio, las sales de zirconio comerciales son más costosas que las de aluminio.

**EDTA** El EDTA es un reactivo de uso común en los laboratorios de análisis, principalmente en los de tratamientos de aguas. Es un agente quelatante de fácil acceso, de precio relativamente bajo. Forma dos compuestos de coordinación con el calcio ( $[\text{CaY}]^{2-}$  y  $[\text{CaHY}]^{-}$ ), por lo que se le usa mucho para determinar la dureza del agua. Aunque la constante de formación de uno de los compuestos ( $[\text{CaY}]^{2-}$ ) es grande, forma compuestos de coordinación con muchos otros iones metálicos presentes comúnmente en los suelos, tales como el hierro, cobre, cinc etc., con constantes de formación superiores a la del compuesto con calcio, lo que es un gran problema, puesto que se presentan un gran número de interferencias en el desarrollo del método analítico (5,49,70)

### II.A.1. ESTUDIOS DE ESPECIACION

Debido a lo expuesto anteriormente, y procurando escoger los reactivos que fueran más económicos, menos tóxicos y que formaran compuestos más estables con el flúor o calcio, se eligieron solamente al aluminio y al EDTA para llevar a cabo la siguiente etapa del proyecto. La etapa siguiente consistió de la realización de los cálculos teóricos acerca de la posibilidad de disolución de la fluorita en medio acuoso.

Los cálculos teóricos que se efectuaron se enfocaron a encontrar las condiciones óptimas en las que la fluorita podría ser disuelta con un mayor grado de cuantitatividad y de manera más selectiva, es decir, en el caso de que se formaran varias especies, se pretendía encontrar, de ser posible, las condiciones en las que se obtuviera una especie en proporción mayor al 99.9% con respecto a las demás.

Se obtuvieron diversos diagramas logarítmicos y de predominio de especies a partir de las constantes de formación de los compuestos y consecuentemente información relativa a las condiciones óptimas de trabajo (ver apéndice D).

### II.A.1.a) FLUOR Y LOS EQUILIBRIOS QUE LO INVOLUCRAN

En la reacción principal (ec. 2.1), el flúor se encuentra como un anión, consecuentemente, es obvio pensar que en todos aquellos equilibrios colaterales que lo involucren, se encontrará formando parte de diversos compuestos en los que se una a cationes tanto metálicos como no metálicos.

En el presente trabajo, se analizaron las reacciones ácido/base y de formación de compuestos de coordinación metal-fluorados como equilibrios colaterales; para ello, se construyeron diversos diagramas logarítmicos y de predominio de especies (ver apéndice D).

Tal y como dijimos en la sección anterior, el metal que seleccionamos para el desarrollo del método analítico fue el aluminio, ya que forma compuestos de coordinación con el flúor (como fluoruros) con constantes de formación grandes por un lado, y por otro porque en comparación con los demás cationes reportados en la tabla 2.1, es de un menor costo y es muy poco tóxico.

El primer equilibrio colateral sobre la reacción principal (ec. 2.1) que consideraremos, es el de la formación del ácido fluorhídrico ( $pK_a = 2.92$ ,  $25^\circ\text{C}$ ), dado que éste es un ácido de fuerza media formado por la interacción de los iones fluoruro con los protones presentes en el agua.

El segundo equilibrio colateral sobre la reacción principal es el de la formación de las diferentes especies aluminio-fluoradas (ver betas de formación en la tabla 2.2). Las especies aluminio-fluoradas son la parte fundamental en el desplazamiento del equilibrio principal hacia los productos deseados.

TABLA 2.2. CONSTANTES DE FORMACION DE COMPLEJOS ALUMINO-FLUORADOS.

Especie Fluorada ( $\{MF_n\}$ )	Constante de formación, disociación ( $\log(\beta)$ , $pK_a$ ) <sup>(49)</sup>
AlF	8.43
AlF <sub>2</sub>	11.63
AlF <sub>3</sub>	15.50
AlF <sub>4</sub>	18.30
AlF <sub>5</sub>	19.40
AlF <sub>6</sub>	19.60
HF	2.92

NOTA: En la tabla se omiten las cargas de las especies por simplicidad.

Los equilibrios en los que interviene el flúor, tanto el principal como los dos equilibrios colaterales son los siguientes:

**Equilibrio principal:****Equilibrios colaterales:**

ácido/base:



de complejación:



En este punto es conveniente mencionar que dado que el aluminio es un catión ácido en medio acuoso, debe considerarse la formación de las especies derivadas de su hidrólisis, es conveniente hacer los cálculos para la construcción de un tercer diagrama (auxiliar), mediante el cual y junto con los dos anteriores, se encuentran las condiciones de trabajo experimental. Las constantes de formación de los complejos hidroxio mononucleares del aluminio se muestran en la tabla 2.3, por simplicidad en los cálculos, y debido a que las concentraciones de las soluciones con las que se realizó el trabajo experimental son diluidas, en esta tabla no se consideran las especies binucleares o polinucleares para realizar los cálculos de especiación.

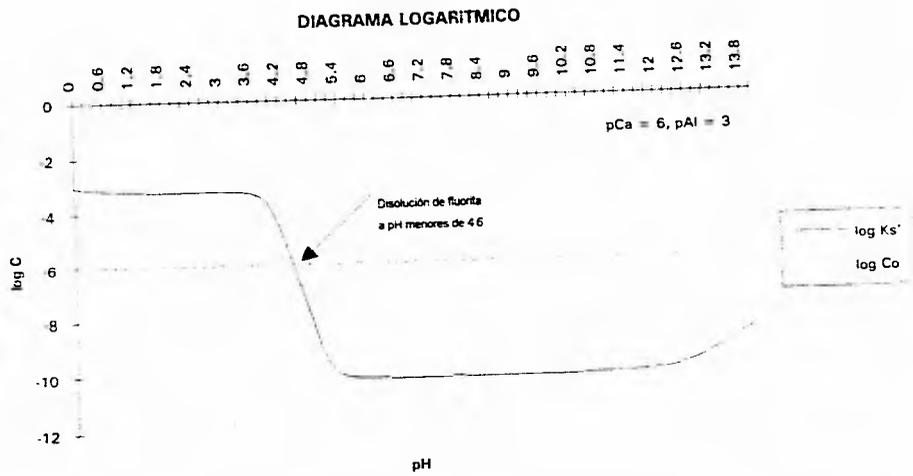
TABLA 2.3. CONSTANTES DE FORMACION DE COMPLEJOS HIDROXO DE ALUMINIO.

Especie ([M(OH) <sub>n</sub> ])	Constante de formación, solubilidad (p, pK <sub>a</sub> ) <sup>(49)</sup>
Al(OH)	8.48
Al(OH) <sub>2</sub>	17.60
Al(OH) <sub>3</sub>	25.70
Al(OH) <sub>4</sub>	31.53
Al(OH) <sub>3</sub> (s)	32.34

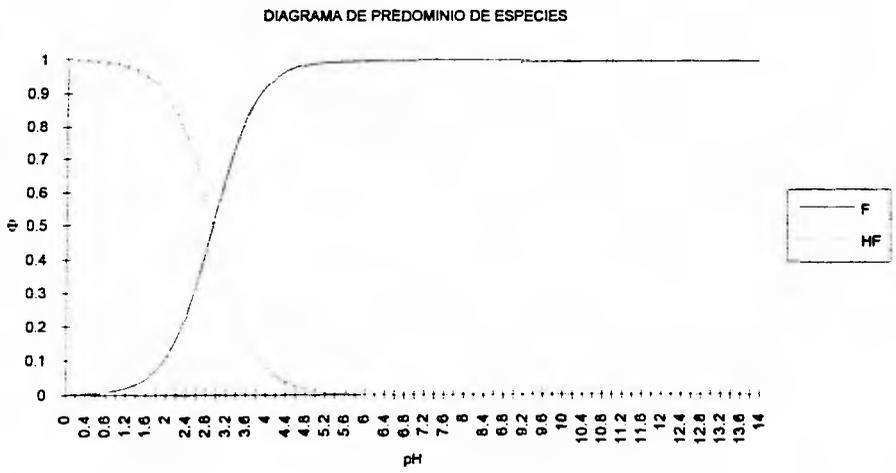
NOTA: En la tabla se omiten las cargas de las especies por simplicidad.

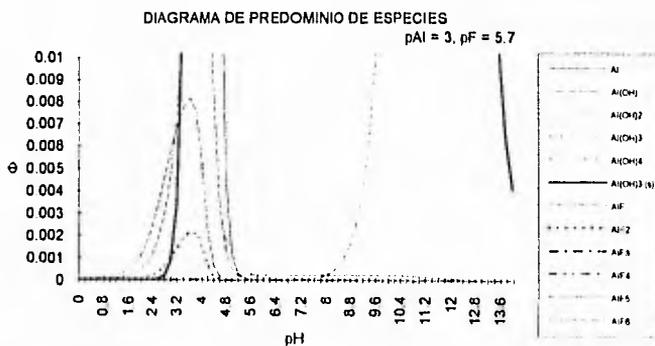
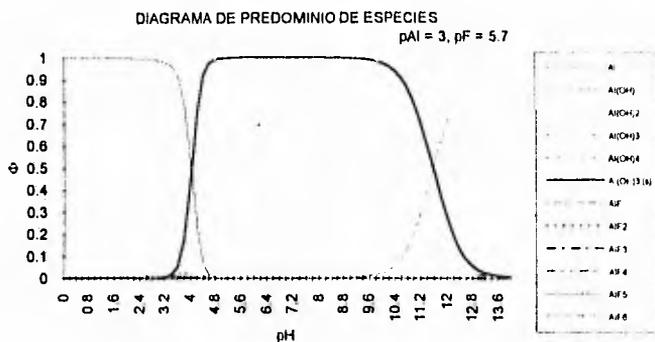
A partir de los datos anteriores se construyeron los siguientes diagramas logarítmicos y de predominio de especies.

GRÁFICA 2.1 Diagrama Logarítmico Sistema CaF<sub>2</sub>



GRAFICA 22 Diagrama de Predominio de Especies, Sistema HF-F





GRAFICA 2.3 Diagrama de Predominio de Especies. Sistema AlF<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O

### II.A.1.b) CALCIO Y LOS EQUILIBRIOS QUE LO INVOLUCRAN

Al igual que el flúor, el calcio puede participar en diferentes tipos de equilibrios colaterales a la reacción principal, como son los equilibrios ácido/base (formación de compuestos hidroxilo) y los equilibrios de formación de compuestos de coordinación con el EDTA.

De manera análoga que con el flúor, se construyeron diversos diagramas de predominio de especies a partir de los datos presentados en la siguiente tabla.

TABLA 2.4. CONSTANTES DE FORMACION DE COMPLEJOS DE CALCIO.

Especie $[CaL_n]$	Constante de formación, disociación ( $\log(\beta)$ , $pK_a$ ) <sup>(49)</sup>
Ca(OH)	1.30
CaHY	3.18
CaY	10.61
Ca(OH) <sub>2</sub> (s)	5.10

NOTA: En la tabla se omiten las cargas de las especies por simplicidad.

Los equilibrios en los que forma parte el calcio, tanto el principal como los colaterales, se presentan a continuación:

**Equilibrio principal:**

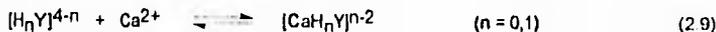


**Equilibrios colaterales:**

ácido/base:



de complejación:



Los diagramas de predominio de especies derivados de las ecuaciones anteriores, se presentan a continuación.

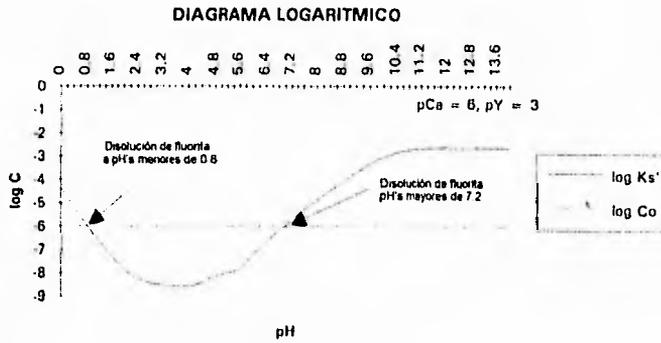
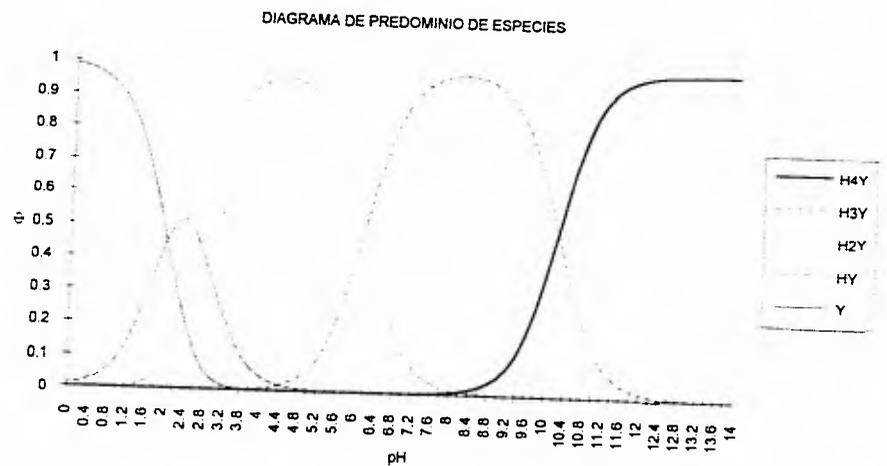
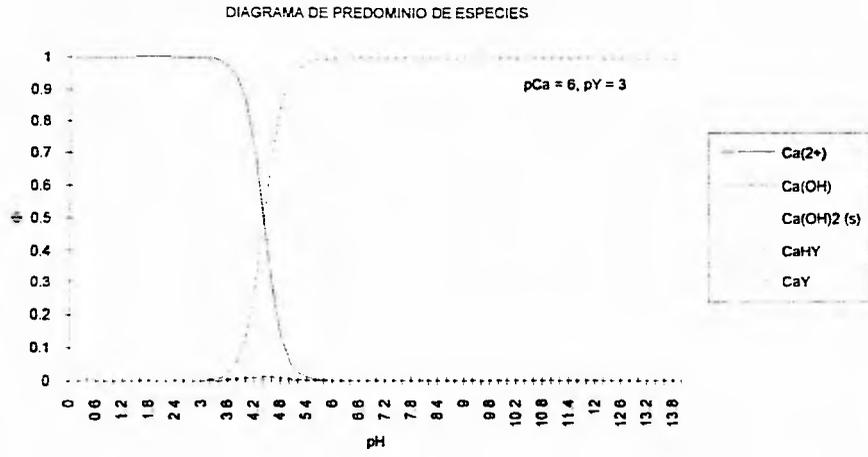


GRAFICO 2-4 Diagrama Logaritmico. Sistema CaF<sub>2</sub>

GRATICA 25 Diagrama de Predominio de Especies Sistema ED1A





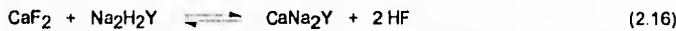
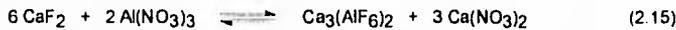
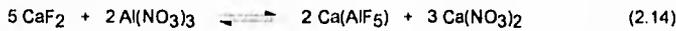
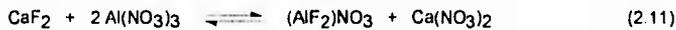
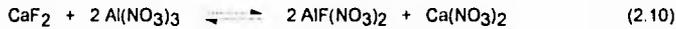
GRAFICA 26 Diagrama de Predominio de Especies Sistema CaY/H

### II.A.2. DISOLUCION DE FLUORITA.

A partir de los diagramas de predominio que se construyeron en las dos secciones anteriores, se encuentran las condiciones óptimas para el desarrollo de método analítico

Con base en los datos reportados anteriormente, se realizaron los cálculos para encontrar las diversas constantes de reacción entre la fluorita y el aluminio o el EDTA, para saber si la reacción sugerida puede favorecer o no la disolución de la fluorita en ciertas condiciones.

Las reacciones sugeridas entre la fluorita y el aluminio o la fluorita y el EDTA son las siguientes



Las constantes de reacción de cada una de las ecuaciones anteriores se calcula de la manera siguiente.

$$K_R = \frac{\prod_{i=1}^n C_i^{\nu_i}}{\prod_{j=1}^m C_j^{\nu_j}} \quad (2.18)$$

donde

$K_R$  Constante de reacción

$\prod_i C_i^x$  Producto de las concentraciones de los reactivos

$\prod_j C_j^y$  Producto de las concentraciones de los productos

x Coeficiente estequiométrico del reactivo "i"

y Coeficiente estequiométrico del producto "j"

Los resultados obtenidos de estos cálculos se presentan en la tabla siguiente.

TABLA 2.5. CONSTANTES DE REACCIÓN DE LOS EQUILIBRIOS POSIBLES.

Especie formada mediante los equilibrios colaterales con la fluorita.	Constante de reacción (log $K_R$ )
AlF	2.64
AlF <sub>2</sub>	1.41
AlF <sub>3</sub>	0.34
AlF <sub>4</sub>	-4.28
AlF <sub>5</sub>	-12.30
AlF <sub>6</sub>	-21.72
CaY	6.23
CaHY	-4.12

NOTA: Las cargas y contraiones de cada una de las especies mostradas en la tabla no se escribieron, para hacer más simple y evidente la forma que presentan en disolución acuosa las especies de nuestro interés.

Por lo que se puede observar en la tabla anterior, existen tres equilibrios colaterales sobre el flúor que teóricamente pueden causar la disolución de la fluorita (aquellos con log  $K_R$  positivo), así mismo, la reacción de formación de  $[CaY]^{2-}$  sobre el calcio puede favorecer teóricamente la disolución de la fluorita. Las concentraciones mínimas de aluminio y EDTA que se requieren para llevar a cabo la disolución de la fluorita ( $1 \times 10^{-6}$  M) son <sup>1</sup>

Concentración total de aluminio igual a  $1 \times 10^{-3}$  M (pH = 0 - 4.6)

Concentración total de EDTA igual a  $1 \times 10^{-3}$  M (pH = 7.0 - 14).

<sup>1</sup> Hay que hacer notar que a valores de pH menores de 0.8, la fluorita se disuelve por la formación del ácido fluorhídrico, principalmente si se disuelve el ácido formado.

Basados en estos resultados, se realizaron diversos experimentos para corroborar experimentalmente la disolución de la fluorita.

En lo que se refiere a las condiciones en las que se disuelve la fluorita por medio de reacciones colaterales sobre el calcio en la reacción principal (ec. 2.7), se encontró que el EDTA disuelve a la fluorita a pH's mayores de 9.5 y en concentración igual a 1,000 veces la concentración total de fluorita.

En lo que se refiere a las condiciones en las que se disuelve la fluorita por medio de reacciones colaterales sobre el flúor en la reacción principal (ec. 2.7), se encuentra que las condiciones óptimas que nos llevan a ese fin son las siguientes: pH [0-4.5] y concentración de aluminio aproximadamente 1,000 veces mayor a la concentración total de fluoruros procedentes de la fluorita.

Cabe hacer notar, que aunque teóricamente es posible disolver la fluorita tanto con EDTA como con aluminio, con concentraciones que corresponden a 1,000 veces la concentración total de fluorita (ver diagramas logarítmicos presentados en las secciones anteriores), en realidad esto no ocurre en un tiempo relativamente corto (menos de 30 min.). Para que la disolución de la fluorita sea efectiva en un tiempo menor de media hora, se requiere que suceda una de dos cosas:

1. Que la fluorita a usar se haya preparado recientemente (máximo con 24 hrs de anticipación), o
2. Que se adicione a la fluorita una solución del agente complejante (aluminio o EDTA) con una concentración mayor de 10,000 veces la concentración total de fluorita

Lo anterior puede explicarse si se considera que a medida que el fluoruro de calcio sólido envejece, existe un cambio en las propiedades físicas y en la estructura cristalina de la fluorita, cambiando el valor de la energía de red cristalina de la fluorita y proporcionando una estabilidad adicional a la considerada dentro del producto de solubilidad reportado en la literatura,<sup>(49)</sup> lo cual hará que se requiera mayor concentración del reactivo para lograr la disolución total de la fluorita en un menor tiempo.

Aunque la disolución de la fluorita se logra mediante la acción de sales de aluminio, así como bajo la influencia del EDTA sobre el equilibrio principal, en este punto se decidió utilizar para el resto del trabajo únicamente las sales de aluminio, debido a que el EDTA es susceptible de formar compuestos mucho más estables con iones metálicos presentes en los suelos, tales como hierro, cinc, cobalto, cobre, etc., que aquellos que forma con el calcio, y porque al utilizar sales de aluminio no se presentan tantas interferencias analíticas como las presentes cuando se utiliza EDTA.

### II.A.3. LINEALIDAD

Una vez que se comprobó la disolución de la fluorita mediante las sales de aluminio, se procedió a hacer la preparación de patrones de flúor con diferentes cantidades de fluoruro de potasio, de manera tal que la concentración final de fluoruros fuera menor de  $2 \times 10^{-3}$  M; en 25 mL de cada una de estas soluciones se agregaron 540 mg de nitrato de aluminio hepta hidratado o 1,080 mg de sulfato de aluminio penta hidratado, para asegurar que la concentración de aluminio fuera mucho mayor (50 veces) que la de flúor en la solución final y favorecer la formación de una sola especie aluminio-fluorada. El pH de la disolución final se tamponó a 3.75, pH en el que se encuentra el máximo de formación del complejo  $AlF_6^{3-}$ , con una disolución amortiguadora de ácido fórmico/formiato de sodio; mientras que la fuerza iónica se ajustó con la sal de sodio del contraión de la sal de aluminio (nitrato o sulfato de sodio) en un valor de 0.1 M.

Debido a que las soluciones preparadas son invisibles tanto en la región visible como en la región ultravioleta del espectro electromagnético, se utilizó un indicador para poder cuantificar al flúor mediante un método espectrofotométrico. El compuesto que se utilizó como indicador fue la morina (2',3,4',5,7-pentahidroxiflavona), por ser un compuesto que reacciona con el aluminio formando un compuesto fluorescente en disolución acuosa (en las condiciones de trabajo).

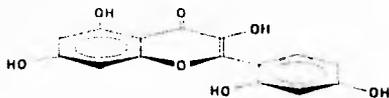
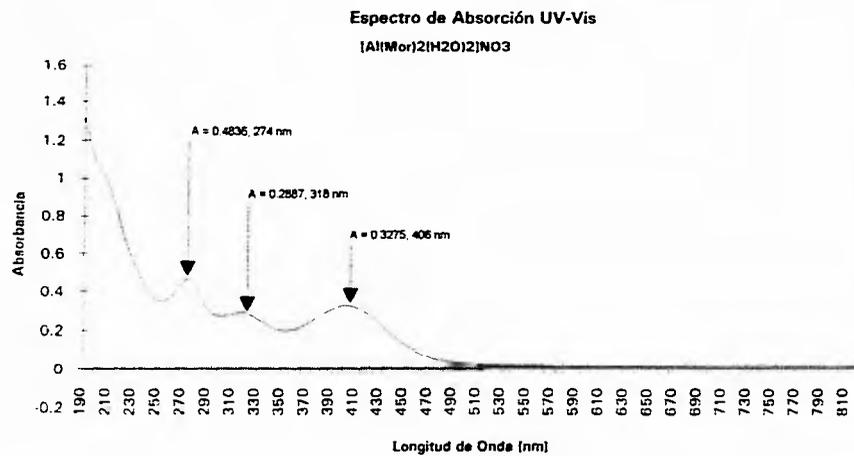


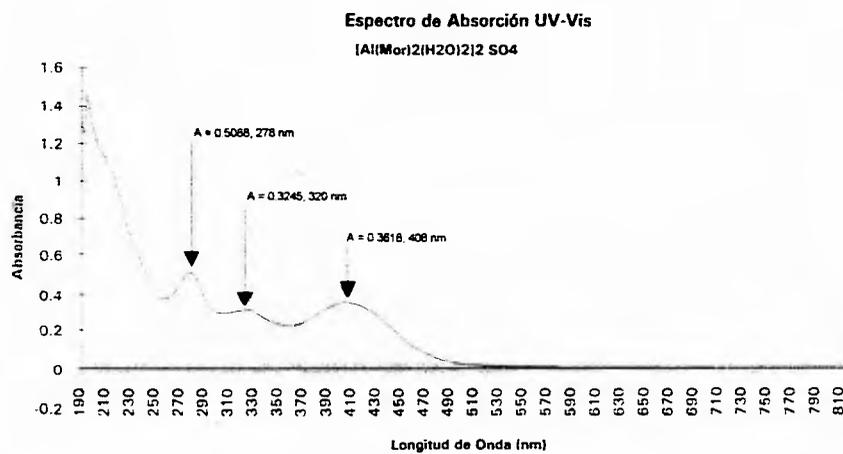
FIG. 2.1 Estructura de la morina

Debido a que se encontró poca información acerca del comportamiento de disolución del complejo Al-morina, se hicieron una serie de experimentos para encontrar el límite de detección de aluminio mediante esta reacción, su comportamiento lineal (seguimiento de la ley de Lambert-Beer) en un intervalo dado de concentraciones de aluminio y su estabilidad en disolución acuosa, antes de usar esta especie como indicador para la determinación de fluoruros.

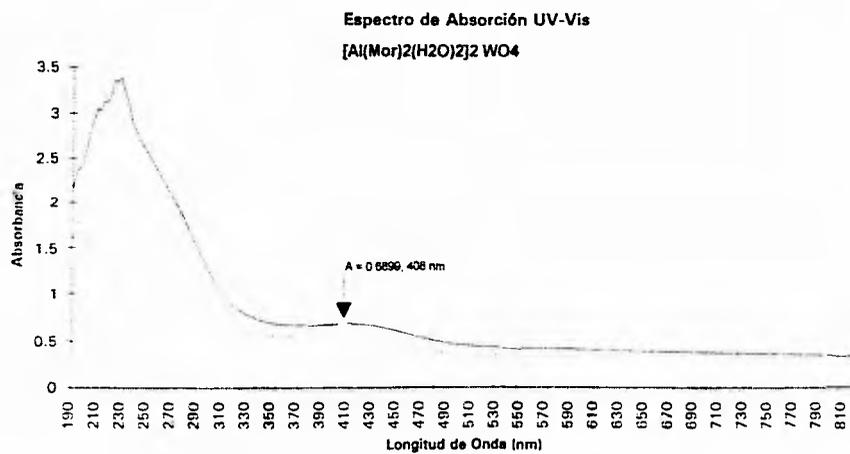
El primer paso fue determinar el perfil del espectro electrónico de la especie formada en la zona UV-Visible del espectro electromagnético. Se preparó una disolución de aluminio de concentración aproximada a  $1 \times 10^{-2}$  M ( $1.6 \times 10^{-2}$  M), a 10 mL de esta solución se adicionaron 0.64 mL de disolución etanólica de morina 0.4963 M. La solución así preparada resultó tener una absorbancia tan grande, que no se pudo realizar la medición de la misma de manera confiable, por lo que se tuvo que realizar una dilución hasta una concentración de  $4.8 \times 10^{-7}$  M. Se midió la absorbancia de esta última disolución en el intervalo de 190 - 850 nm, usándose agua destilada como blanco. Se obtuvieron los siguientes espectros:



GRAFICA 2.7. Espectro de Absorción UV-Vis del compuesto [Al(Mor)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>



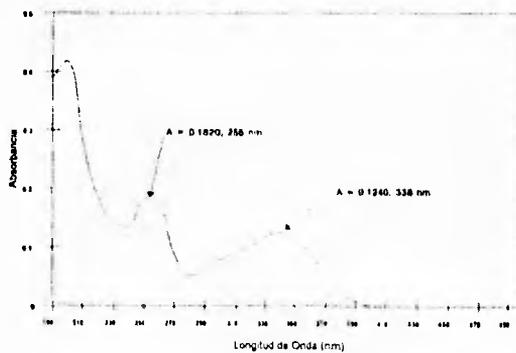
GRAFICA 2.8 Espectro de Absorción UV-Vis del compuesto [Al(Mor)2(H2O)2]2 SO4



GRAFICA 2.9: Espectro de Absorción UV-Vis del compuesto [Al(Mor)2(H2O)2]2 WO4

Por otra parte se determinó el espectro de absorción de la morina, en el mismo intervalo de longitudes de onda, para ello, se tomó una muestra de una disolución  $1.985 \times 10^{-4}$  M. El espectro que se encontró en este caso es el siguiente.

Espectro UV-Visible de Morina



GRAFICA 2 10. Espectro de Absorción UV-Visible de Morina

TABLA 2.6. COEFICIENTES DE ABSORTIVIDAD MOLAR DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS.

COMPUESTO	$\lambda(1)$	$\epsilon(1)$	$\lambda(2)$	$\epsilon(2)$	$\lambda(3)$	$\epsilon(3)$
MORINA			338	$6.10 \times 10^2$	256	$9.85 \times 10^2$
[Al(Mor) <sub>2</sub> ]NO <sub>3</sub>	408	$6.82 \times 10^5$	318	$6.01 \times 10^5$	274	$1.01 \times 10^6$
[Al(Mor) <sub>2</sub> ]SO <sub>4</sub>	408	$7.54 \times 10^5$	320	$8.76 \times 10^5$	278	$1.06 \times 10^6$
[Al(Mor) <sub>2</sub> ]WO <sub>4</sub>	408	$1.44 \times 10^6$				

NOTA: Los datos de la tabla anterior son válidos para:  
 T = 25°C, l = 0.1 M y pH = 3.75;  $\lambda$  (nm) y  $\epsilon$  (Lcm<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>).

La determinación del comportamiento lineal de la especie formada entre el aluminio y la morina, se realizó a la longitud de onda de 408 nm, ya que en ella el compuesto presenta un máximo de absorción, mientras que la morina prácticamente no presenta ninguna absorción de la luz en esa región (ver tabla 2.5).

Se prepararon soluciones de Al-Morina utilizando [Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>], en las que la concentración de aluminio se varió desde  $10^{-12}$  a  $10^{-5}$  M, agregando en cada caso cantidades suficientes de morina para formar el compuesto estequiométrico (ver determinación de la estequiometría de los compuestos).

La absorbancia de las soluciones se midió en un espectrofotómetro a la longitud anteriormente descrita (408 nm). Los resultados obtenidos en el experimento fueron los siguientes.

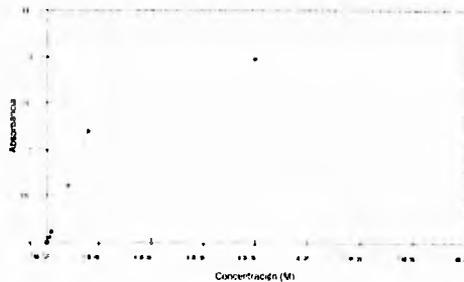
TABLA 2.7. RESULTADOS DE COMPORTAMIENTO LINEAL DE AL-MORINA

Concentración [Al-mor]	Absorbancia
$1.6 \times 10^{-12}$ M	0.0000
$8.0 \times 10^{-12}$ M	0.0000
$1.8 \times 10^{-11}$ M	0.0000
$8.0 \times 10^{-11}$ M	0.0001
$1.8 \times 10^{-10}$ M	0.0001
$8.0 \times 10^{-10}$ M	0.0006
$1.6 \times 10^{-9}$ M	0.0012
$8.0 \times 10^{-9}$ M	0.0060
$1.6 \times 10^{-8}$ M	0.0121
$8.0 \times 10^{-8}$ M	0.0603
$1.6 \times 10^{-7}$ M	0.1206
$8.0 \times 10^{-7}$ M	0.6032

$1.6 \times 10^{-6} \text{ M}$	1.2064
$8.0 \times 10^{-6} \text{ M}$	1.9856
$1.6 \times 10^{-5} \text{ M}$	2.0000

De los datos reportados en la tabla anterior, se realizó un gráfico de concentración vs absorbancia, en el cual se observó el comportamiento lineal del sistema. En él se observa que el sistema obedece la ley de Lambert-Beer en un amplio intervalo de concentraciones de aluminio, el cual va de  $1.6 \times 10^{-10}$  a  $1.6 \times 10^{-6}$  M de aluminio.

Comportamiento Lineal  
Sistema Al-Molina

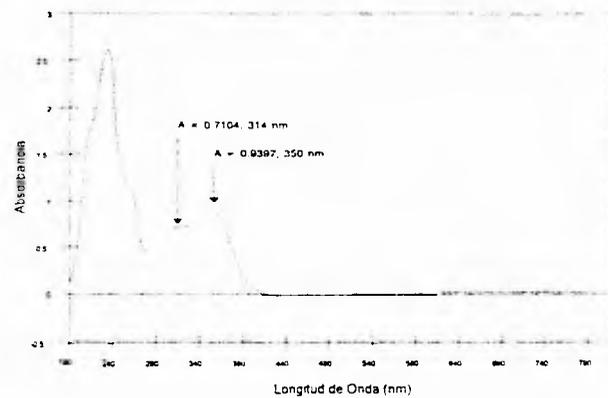


GRAFICA 2.11 Comportamiento lineal del Sistema Al-Molina

Tal como se dijo anteriormente, las soluciones de las especies aluminio-fluoradas son transparentes en las regiones visible y ultravioleta del espectro electromagnético y por ello se pensó en la determinación indirecta de flúor mediante el desplazamiento de la morina de la esfera de coordinación del aluminio por fluoruros. Dado que el compuesto Al-Morina es colorido y los compuestos Al-F son incoloros, en el caso de que el flúor desplace a la morina, la disminución de la absorbancia inicial de la disolución de Al-Morina se puede relacionar con la concentración de flúor presente en la disolución.

Al realizar los experimentos para verificar este hecho, se observó que la presencia de los fluoruros no sólo no provocan una disminución en la absorbancia observada, sino que se observa un aumento de la misma. Al parecer, el ion fluoruro se incorpora a la esfera de coordinación del aluminio desplazando probablemente a una molécula de agua presente dentro de la esfera de coordinación, o reaccionando con la morina. El espectro del compuesto Al-Morina-Flúor cambia con respecto a aquel de Al-Morina, se observan en este espectro únicamente dos máximos de absorción (sin considerar el máximo en 240 nm, que probablemente sea producido por el ion sulfato) en vez de tres, desplazándose el máximo de absorción de 408 a 350 nm y cambiando el coeficiente de extinción molar de  $6.55 \times 10^5$  a  $1.96 \times 10^6$   $\text{Lcm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ , siendo este último mayor que el correspondiente al compuesto Al-Morina.

### Espectro de Absorción UV-Visible [Al(Mor)2(H2O)F]2 SO4



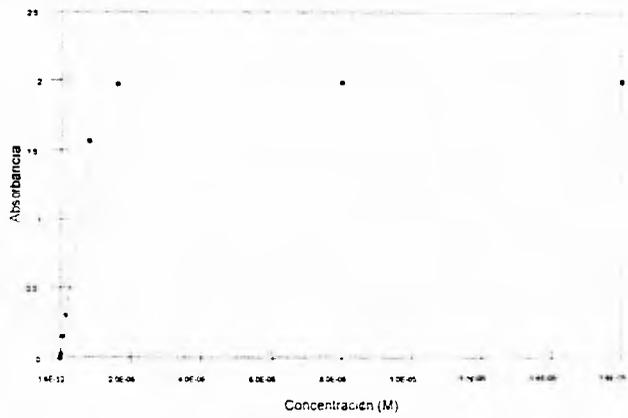
GRAFICA 2 12 Espectro de Absorción UV-Visible del compuesto [Al(Mor)2(H2O)F]2 SO4

Al igual que para el sistema anterior, se realizó la determinación del comportamiento lineal de este sistema para un intervalo de concentraciones de flúor y manteniendo el pH, la fuerza iónica, la temperatura y la concentración del compuesto Al-Morina constantes. Se observó que el sistema obedece la ley de Lambert-Beer en el intervalo de concentraciones de flúor que va de  $8.0 \times 10^{-11}$  a  $8.0 \times 10^{-7}$  M. Los resultados obtenidos se presentan a continuación:

TABLA 2.8. RESULTADOS DE COMPORTAMIENTO LINEAL DE Al-MORINA-F

Concentración Flúor	Absorbancia
$1.6 \times 10^{-12}$ M	0.0000
$8.0 \times 10^{-12}$ M	0.0000
$1.6 \times 10^{-11}$ M	0.0000
$8.0 \times 10^{-11}$ M	0.0002
$1.6 \times 10^{-10}$ M	0.0003
$8.0 \times 10^{-10}$ M	0.0016
$1.6 \times 10^{-9}$ M	0.0031
$8.0 \times 10^{-9}$ M	0.0157
$1.6 \times 10^{-8}$ M	0.0314
$8.0 \times 10^{-8}$ M	0.1568
$1.6 \times 10^{-7}$ M	0.3136
$8.0 \times 10^{-7}$ M	1.5680
$1.6 \times 10^{-6}$ M	1.9780
$8.0 \times 10^{-6}$ M	1.9925
$1.6 \times 10^{-5}$ M	2.0000

### Comportamiento Lineal Sistema Al-Morina-F

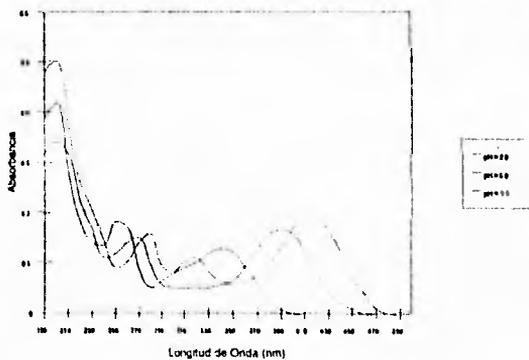


GRAFICA 213 Comportamiento lineal del Sistema Al-Morina F

#### II.A.4. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE

En esta sección se hicieron básicamente experimentos que nos permitieron observar el comportamiento de las soluciones del ligante y de los diferentes compuestos aislados al variar el pH. Algunos de los espectros obtenidos para la morina se presentan a continuación.

Espectro UV-Visible de Morina



GRÁFICA 2.14 Comportamiento de la Morina en función del pH

De acuerdo con los espectros anteriores, la morina evidentemente presenta un comportamiento ácido/base en disolución acuosa, ya que se observa un cambio en los espectros electrónicos al variar el pH; debido a que la única diferencia existente entre las diferentes disoluciones es un cambio en el pH, estos cambios en la forma del espectro deben ser atribuidos a formas tautoméricas de la morina derivadas de la desprotonación sucesiva de la morina. Ya que existen tres cambios evidentes en la forma del espectro electrónico de la morina al variar el pH en el intervalo [2 - 12] y que atribuimos estos cambios con la desprotonación de la morina, sugerimos que los cambios observados en el espectro electrónico de la morina se pueden atribuir a la extracción sucesiva de dos protones de la morina.

Cuando se preparan disoluciones utilizando los compuestos aislados, la situación es diferente, ya que al variar el pH de estas soluciones el espectro de los compuestos permanece inalterado, presentando una forma similar a la que se presentó en la sección anterior (Gráficas 2.7, 2.8 y 2.9). La única variación que se presenta se encuentra en la región ultravioleta del espectro, sin embargo esta variación no creemos que sea debida al cambio del pH de la disolución, pues con la variación del pH, en cada disolución se mantiene el mismo espectro. Creemos que la diferencia entre los espectros de los diferentes compuestos se debe a los diferentes contraiones del catión complejo existente en disolución.

Debido a lo anterior, podemos decir que los compuestos aislados presentan en disolución básicamente el mismo catión, siendo la única diferencia entre ellos el contraión de la especie Al-Morina. El ion aluminio desplaza un protón de la morina y forma una especie que aparentemente coincide con la forma tautomérica de la morina que se presenta en disolución a pH's superiores a 7.6 y menores de 9.7, ya que los espectros de absorción de los compuestos presentan un perfil semejante al que presenta la disolución de morina a estos pH's.

## **II.B. ESTUDIO DE LAS ESPECIES $[Al(MORINA)_x]X_n$**

En esta sección se dan los resultados de los estudios en disolución de las especies formadas entre aluminio y morina. La primera parte incluye todo lo relacionado con los estudios que se realizaron cuando los compuestos se encontraban en disolución e incluyen la determinación de la estequiometría de los compuestos, la determinación de los pKa's del ligante (Morina) y la determinación de las constantes de estabilidad de los diferentes compuestos. Las dos técnicas que se utilizan para estos estudios son espectroscopia UV-Vis. y potenciometría ácido/base.

En la segunda parte se detallan los estudios en los que se utilizaron muestras sólidas de los compuestos.

## II.B.1. ESTUDIOS EN DISOLUCIÓN

Los estudios que se realizaron en disolución se ocuparon básicamente para obtener información acerca de la estabilidad y estequiometría de los compuestos obtenidos y del comportamiento ácido/base del ligante utilizado.

Para que el seguimiento de este trabajo sea más sencillo, en esta parte, primero se explican los resultados obtenidos del estudio del comportamiento ácido/base del ligante, después se detalla lo relacionado con la obtención de la estequiometría de los compuestos y por último, se explica lo relacionado con la obtención de las constantes de estabilidad de los compuestos obtenidos.

### II.B.1.a) DETERMINACION DE LOS pKa's DE LA MORINA

Para la determinación de los pKa's de la morina, se efectuaron diversos experimentos espectrofotométricos y potenciométricos. Los resultados de las valoraciones potenciométricas se introdujeron al programa "PKAS" elaborado por Arthur E. Martell y Ramunas J. Motiekaitis de la Universidad de Texas A & M.<sup>(58)</sup>

#### II.B.1.a.1) APROXIMACIONES TEORICAS.

Primeramente se realizaron aproximaciones teóricas de los valores de los pKa's de la morina, basados en tablas de relaciones lineales de energía libre<sup>(15,16,66)</sup> derivadas de las llamadas ecuaciones de Hammett. El uso de estas ecuaciones se basa en la suposición de que los cambios en la energía libre dentro de moléculas orgánicas producidos por la introducción de sustituyentes, son aproximadamente aditivos. Las ecuaciones de Hammett tienen la siguiente forma

$$pK_a = pK_a^* - \rho(\Sigma\sigma) \quad (2.19)$$

Los pasos a seguir en la obtención de los pKa's teóricos de moléculas orgánicas son:

1. Se descompone la estructura de la molécula en cuestión en fragmentos más pequeños, que correspondan a un tipo específico de compuesto que se encuentre dentro de las tablas de las ecuaciones de Hammett.<sup>(66)</sup>
2. Sustituyentes con longitudes mayores a la que corresponde a cadenas con tres átomos de carbono, se redondean a la estructura con tres átomos de carbono "más próxima", debido a que la influencia de sustituyentes disminuye rápidamente al ir aumentando la distancia a la cual se encuentran éstos del grupo con propiedades ácido/base.
3. Se busca la ecuación de Hammett correspondiente al compuesto elegido, derivado de la fragmentación de la molécula original.

- 4 Se identifican los sustituyentes del fragmento y su posición.
- 5 Se buscan los factores de cambio en la energía libre para cada sustituyente en las tablas (66)
- 6 Se realizan los cálculos necesarios

Para nuestro caso en particular,

- 1 La molécula a tratar es:

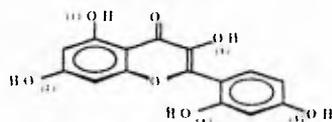


FIG. 22 Estructura de la morina

2. La molécula anterior se parte en los siguientes fragmentos:

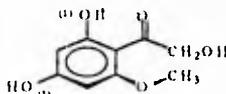


FIG. 23 Fragmento #1



FIG. 24 Fragmento #2

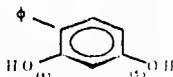


FIG. 25 Fragmento #3

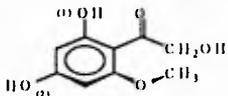
3. En nuestro caso, los fragmentos 1 y 3 corresponden a fenoles sustituidos y el fragmento 2 a una especie semejante a las 4-piridonas.
4. La ecuación de Hammett para fenoles es

$$9.92 - 2.23(\Sigma\sigma) \quad (2.20)$$

y para las 4-piridonas es:

$$11.12 - 4.28(\Sigma\sigma) \quad (2.21)$$

5. Tratamiento del primer fragmento:



Primero calcularemos el pKa correspondiente al grupo (-OH) marcado como (1):

**TABLA 2.9. DETERMINACION DEL pKa DEL GRUPO (OH)<sub>1</sub>**

Sustituyente	Factor ( $\sigma$ )
(-COCH <sub>2</sub> OH) <sub>orto</sub>	0.00
(-OCH <sub>3</sub> ) <sub>meta</sub>	0.11
(-OH) <sub>meta</sub>	0.13
$\Sigma\sigma$	0.24
pK <sub>a</sub>	9.38

Haciendo cálculos similares para el grupo (-OH) marcado como (2):

TABLA 2.10. DETERMINACION DEL pKa DEL GRUPO (OH)<sub>2</sub>

Sustituyente	Factor (n)
(-COCH <sub>2</sub> OH) <sub>para</sub>	0.84
(-OCH <sub>3</sub> ) <sub>meta</sub>	0.11
(-OH) <sub>meta</sub>	0.13
Σn	1.08
pKa	7.51

El grupo (-OH)<sub>2</sub> tiene un valor de pKa menor que el grupo (-OH)<sub>1</sub>, lo que nos indica que el primer grupo se desprotonará después que el segundo grupo, por lo que tenemos que recalculamos el valor del pKa del primer grupo (-OH).

TABLA 2.11. VERIFICACION DEL pKa DEL GRUPO (OH)<sub>2</sub>

Sustituyente	Factor (n)
(-COCH <sub>2</sub> OH) <sub>orto</sub>	0.00
(-OCH <sub>3</sub> ) <sub>meta</sub>	0.11
(-O) <sub>meta</sub>	-0.47
Σn	-0.36
pKa	10.72

Haciendo cálculos semejantes para los grupos (-OH)<sub>3</sub>, (-OH)<sub>4</sub> y (-OH)<sub>5</sub>, resulta la siguiente tabla

TABLA 2.12. VALORES DE LOS pKa's DE LA MORINA

Grupo	pKa
(-OH) <sub>1</sub>	10.72
(-OH) <sub>2</sub>	7.51
(-OH) <sub>3</sub>	10.44
(-OH) <sub>4</sub>	9.63
(-OH) <sub>5</sub>	10.99

De acuerdo con la tabla anterior, la secuencia de desprotonación de la morina es la siguiente

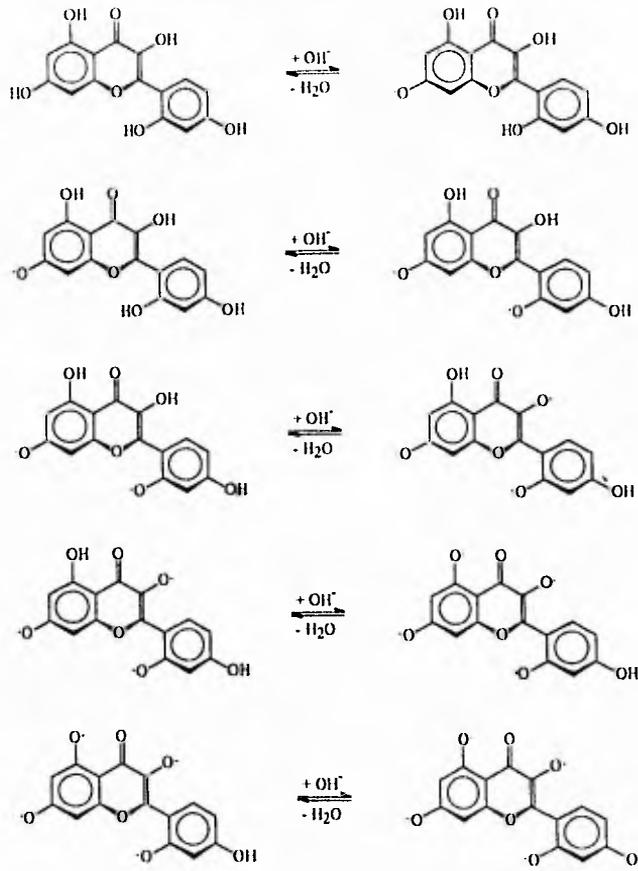


FIG. 26 Secuencia teórica de desprotonación de la Morina

Aunque teóricamente es posible calcular los valores de los cinco pKa que tiene la morina, tres de ellos se encuentran muy cercanos, por lo que es posible que al realizar titulaciones potenciométricas no se puedan medir experimentalmente.

#### II.B.1.a.2) DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA.

A partir de los espectros de la morina en función del pH, se realizó una aproximación de los valores de los pKa de la morina de la manera siguiente.

Cuando un compuesto tanto en su forma ácida como en su forma básica es colorido, entonces si se obtiene una serie de espectros electrónicos del compuesto cuando se realiza un barrido de pH en el intervalo que va desde que se presenta en disolución únicamente la especie ácida hasta que se presenta en disolución únicamente la especie básica, lo que se obtiene es una secuencia de espectros electrónicos del compuesto, la superposición de los cuales presenta un punto de intersección llamado punto *isosbésico*. Para el caso anterior, en todo momento se cumple que

$$C_T = C_{ac} + C_b \quad (2.22)$$

y,

$$K_a = \frac{[H][B]}{[HB]} \quad (2.23)$$

Ya que la especie ácida es distinta a la especie básica, ambas presentan un máximo de absorción, sin embargo el máximo de la especie ácida no corresponde a la misma longitud de onda del máximo de la especie básica, es decir

$$\lambda_a \neq \lambda_b$$

A cualquier longitud de onda ( $\lambda$ ), la absorbancia producida por una especie dada es

$$A = \epsilon/C \quad (2.24)$$

donde.

A es la absorbancia,

$\epsilon$  es el coeficiente de absortividad molar de la especie en cuestión,

l es la longitud del paso óptico, y

C es la concentración de la especie colorida.

Cuando se realiza la determinación de la concentración de las especies en la longitud de onda de máxima absorción de la especie básica, cuando el pH dado es lo suficientemente básico para que se pueda decir que la igualdad  $C_b = C_T$  es válida, la relación siguiente es válida

$$A_{\max} = \epsilon_b l C_T \quad (2.25)$$

A pH's básicos diferentes de aquel en el que se obtiene la absorción máxima, la absorción de la radiación es debida básicamente a la absorción presentada por la especie básica, por lo que

$$[B] = \frac{A}{\epsilon_b l} \quad (2.26)$$

Despejando de la ecuación 2.22 la concentración de la especie ácida,

$$[HB] = C_T - [B] \quad (2.27)$$

Sustituyendo en la ecuación 2.27 las ecuaciones 2.25 y 2.26 obtenemos

$$[HB] = \frac{A_{\max}}{\epsilon_b l} - \frac{A}{\epsilon_b l} \quad (2.28)$$

Sustituyendo en las ecuaciones 2.26 y 2.28 en la ecuación 2.23, despejando de esta [H] y sacando logaritmos negativos, obtenemos

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{A}{A_{\text{max}} - A}\right) \quad (2.29)$$

por lo que realizando una gráfica de pH vs.  $\log\left(\frac{A}{A_{\text{max}} - A}\right)$ , cuando  $\log\left(\frac{A}{A_{\text{max}} - A}\right) = 0$ , entonces  $\text{pH} = \text{pK}_a$

Un cálculo similar se puede realizar para pH's ácidos a  $\lambda_a$ .

Siguiendo el procedimiento anterior se podrían encontrar los valores de  $\text{pK}_a$  de la morina; sin embargo, para nuestro caso en particular, debido a que se contaba con pocos puntos para realizar la determinación (a lo más tres por intervalo de pH donde se genera un cambio en el espectro) y a que los cambios en la absorbancia en función del pH son muy pequeños, las pendientes de las gráficas son prácticamente de cero y con una incertidumbre matemática muy elevada, por lo que el error cometido en la determinación es muy grande.

Los cambios en el espectro de absorción de la morina en función del pH, son debidos a la formación de las diferentes especies de la morina; de ahí podemos deducir que si en el espectro de absorción un máximo aparece o desaparece progresivamente con el cambio del pH de la disolución, lo que estamos observando es la formación o desaparición de una u otra especie. Para nuestro caso en particular, nosotros podemos observar de la gráfica 14 lo siguiente:

1. A pH's cercanos a dos, el espectro de la morina presenta únicamente dos bandas de absorción.
2. Al ir aumentando el pH de la solución, en el espectro de la morina va apareciendo progresivamente una tercera banda de absorción al centro de las dos bandas iniciales.
3. Esta tercera banda llega a un máximo de absorción y después comienza a decrecer en intensidad, hasta que desaparece por completo.
4. Simultáneamente a la desaparición de la tercera banda, las dos bandas iniciales sufren un corrimiento en las longitudes de onda de sus máximos.

Tal y como dijimos anteriormente, estos cambios pueden ser debidos a dos desprotonaciones sucesivas de la morina.

Si se considera que la absorbancia máxima a la longitud de onda del máximo de la tercera banda es observada cuando la segunda especie (primera desprotonación) se encuentra a la máxima concentración posible de ella, el valor del pKa de la primera desprotonación se encontrará cercano al valor de pH en el que la absorbancia de la especie sea aproximadamente la mitad de la absorbancia máxima, si consideramos que la especie formada llega a tener una relación base/ácido mayor del 99.9%.

De manera similar, el valor del pKa debido a la segunda desprotonación, se encontrará cercano al pH donde se encuentra una absorbancia de la solución aproximada a la mitad de la absorbancia máxima una vez que comienza a descender ésta.

Siguiendo lo dicho anteriormente, se pueden entonces obtener de una manera cualitativa los valores de los pKa de la morina de las especies que produzcan un cambio progresivo visible en el espectro de absorción de la morina en función del pH. Los valores de pH que coinciden con las condiciones anteriores son 7.6 y 9.7, por lo que se sugiere que los valores de dos de los pKa's de la morina se encuentran cerca de

$pK_{a5} = 7.6$  y  $pK_{a4} = 9.7$

#### II.B.1.a.3) DETERMINACION POTENCIOMETRICA.

Una vez que se tuvo una idea de cuantos pKa's tiene la morina y los valores aproximados que estos presentan, se procedió a realizar una serie de titulaciones de la morina a diferentes concentraciones para encontrar los valores experimentales.

Los resultados experimentales que se obtuvieron durante la determinación potenciométrica de los pKa's de la morina son los siguientes:

TABLA 2.11. TITULACION POTENCIOMETRICA DE MORINA

Volumen Adicionado de NaOH	pH
0.000	5.40
0.053	6.54
0.106	6.87
0.159	7.07
0.212	7.22
0.265	7.34
0.318	7.45
0.371	7.55
0.424	7.64
0.477	7.73

0.530	7.82
0.583	7.91
0.636	8.00
0.889	8.09
0.742	8.19
0.795	8.30
0.848	8.42
0.901	8.57
0.954	8.77
1.219	8.92
1.272	9.07
1.325	9.19
1.378	9.30
1.431	9.40
1.484	9.49
1.537	9.58
1.590	9.67
1.643	9.78
1.696	9.85
1.749	9.94
1.802	10.04
1.855	10.15
2.438	10.19
2.491	10.29
2.544	10.38
2.597	10.47
2.650	10.56
2.703	10.65
3.710	10.80
3.763	10.89
3.816	10.98
3.869	11.07
3.922	11.17
3.975	11.28
4.028	11.40
4.081	11.55

4.134	11.75
4.187	11.90
4.240	12.00

Los resultados obtenidos de las titulaciones se introdujeron en el programa "PKAS", mediante el cual se obtuvieron los siguientes valores de los pKa de la morina.

TABLA 2.12. VALORES DE pKa DE LA MORINA

pKa	Teórico	Espectrofotométrico	Potenciométrico	Reportado en la literatura <sup>[29,41]</sup>
pKa1	10.99			13.00
pKa2	10.72			9.00
pKa3	10.44		10.33	7.00
pKa4	9.83	(9.7) <sup>2</sup>	9.86	8.74 4.80
pKa5	7.51	(7.6) <sup>2</sup>	7.83	5.30 - 1.00

Al comparar los pKa's teóricos con los experimentales obtenidos por potenciometría, se observa que existe una concordancia entre ellos. Para que el error cometido en el cálculo de los valores de pKa de la morina fuera el menor posible, se tuvo que indicar al programa "PKAS" que la morina tenía tres valores de pKa. Al considerar cinco pKa's o protonaciones adicionales el programa producía un error, por lo que los pKa's 1 y 2 no pudieron ser determinados. Probablemente la determinación más precisa de todos los valores de pKa de la morina pueda realizarse mediante un método potenciométrico utilizando el titulante con menor concentración, haciendo que el volumen de titulante adicionado para la obtención de cada punto sea menor y utilizando un potenciómetro con el que se puedan obtener un mayor número de cifras decimales en cada lectura (que pueda medir valores de pH con una precisión igual a  $\pm 0.001$  por lo menos).

Debido a que la variación de la absorbancia en función del pH es muy pequeña, el error cometido en la determinación de los pKa's de la morina por medio del método espectrofotométrico es grande y los valores obtenidos no son muy confiables. Los pKa's encontrados por este método se desvían enormemente de los valores teóricos correspondientes, así como de los valores calculados por potenciometría. Para poder realizar la determinación de los valores de pKa de la morina mediante espectrofotometría

<sup>2</sup> Los valores encerrados entre paréntesis son los valores de pKa que se obtienen de manera cualitativa, de acuerdo con los cambios de absorbancia observados en los espectros de absorción de la morina en función del pH.

de una manera más precisa, se requeriría tener un mayor número de disoluciones con pH más cercanos a los que se utilizaron para este trabajo

Aunque mediante el método espectrofotométrico sugerido en esta sección, no se pudieron calcular de manera precisa los valores de pKa de la morina, sin embargo de una manera cualitativa si se puede decir alrededor de que valores se encuentran los dos primeros pKa, ya que existe un cambio muy notorio en la forma de los espectros de absorción al variar el pH, de manera cualitativa uno puede decir que el valor del pKa<sub>3</sub> se encuentran aproximadamente en 7.6 y el pKa<sub>4</sub> de encuentra aproximadamente en 9.7.

Cabe hacer notar que los valores obtenidos, tanto teóricos como experimentales, difieren enormemente de los valores reportados en la literatura (por lo menos existe una diferencia de una unidad y media de pH), sin embargo, los valores reportados en la literatura se realizaron mediante técnicas indirectas a partir de los resultados obtenidos de constantes de formación del compuesto formado entre el Berilio y la Morina<sup>(29)</sup>, y utilizando mezclas agua-etanol como disolventes<sup>(41)</sup>, lo que provoca que los valores de pKa reportados no sean comparables con los valores obtenidos en este trabajo

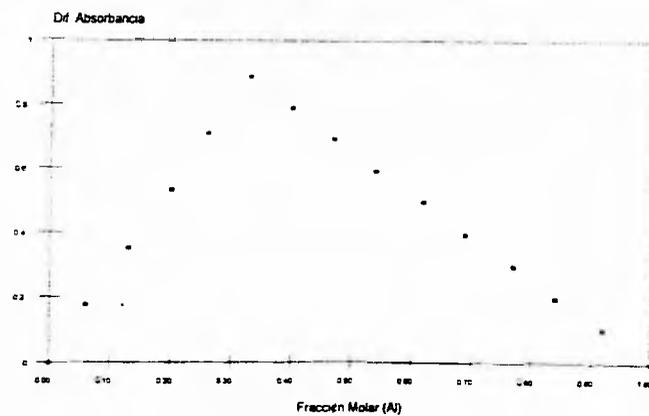
#### **II.B.1.b) DETERMINACION DEL NUMERO DE COMPUESTOS FORMADOS Y SU ESTEQUIOMETRIA**

Se determinó el número de compuestos formados en disolución y su estequiometría mediante dos métodos espectrofotométricos diferentes. Debido a que los compuestos estudiados presentaban un máximo de absorción en 408 nm, se seleccionó esta longitud de onda para el trabajo experimental.

##### **II.B.1.b.1) METODO DE "JOB"**

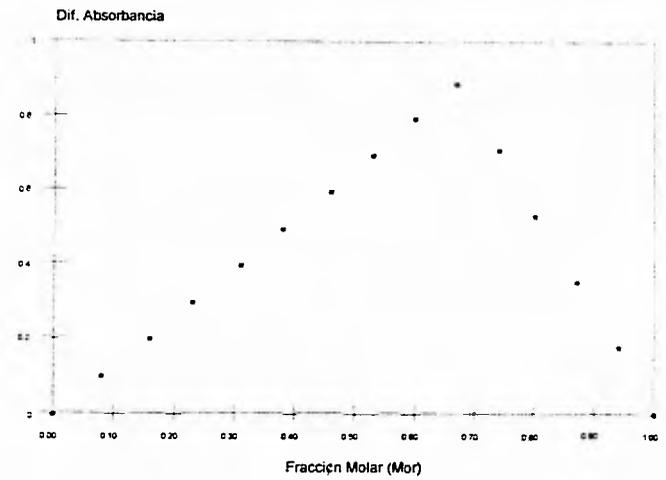
Con los resultados obtenidos en los experimentos realizados se construyó una gráfica de fracción molar de reactivo ( $\chi$ ) vs Abs., tanto para morina como para aluminio. Las gráficas obtenidas se presentan a continuación.

M, todo de JOB



GRAFICA 2 15 Método de JOB (Fración molar de aluminio)

Método de JOB



GRAFICA 2.16 Método de JOB (Fracción molar de norma)

En ambas gráficas se observa únicamente un máximo de absorción, lo cual nos indica que existe únicamente un compuesto colorido que absorbe a la longitud de onda seleccionada (408 nm).<sup>3</sup>

En la gráfica correspondiente a la fracción molar de aluminio, se observa que el máximo se encuentra en una fracción aproximadamente igual a 0.33, lo que corresponde a una relación 2:1 de ligante a metal en el compuesto. En la gráfica correspondiente a la fracción molar de morina, se observa que el máximo se encuentra en una fracción aproximada de 0.67, lo que corresponde nuevamente a una relación 2:1 de ligante a metal, confirmando el dato anterior.

La relación ligante-metal encontrada, es válida tanto para cuando se utiliza nitrato de aluminio como para cuando se utiliza sulfato de aluminio.

#### II.B.1.b.2) METODO DE LAS RELACIONES MOLARES

En este apartado se realizaron dos series de experimentos:

1. Manteniendo la concentración del metal constante y variar la concentración del ligante.
2. Manteniendo la concentración del ligante constante y variar la concentración del metal.

Los resultados obtenidos en los experimentos fueron utilizados para construir dos pares de gráficas de  $\chi$  vs Abs.

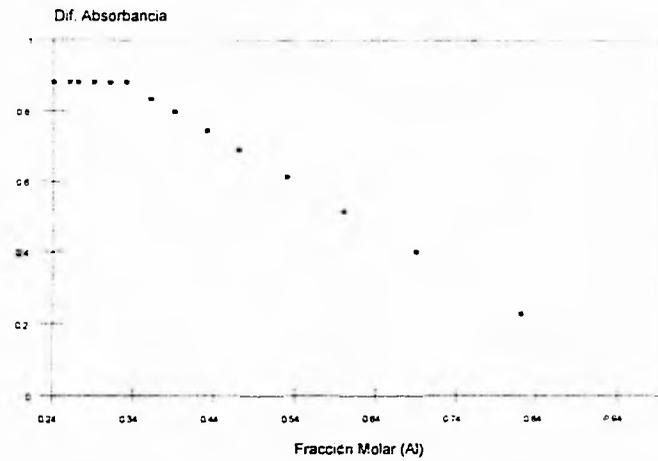
---

<sup>3</sup> Cuando se hacen gráficas semejantes a otras longitudes de onda, no se observa la formación de más compuestos. En los casos de las longitudes de onda en las que el compuesto absorbe, el perfil de la gráfica del método de JOB es similar en cuanto al número de máximos observados, en los casos en que se utilizó una longitud de onda en los que, de acuerdo con el espectro de absorción del compuesto, no se observa absorción alguna, en el método de JOB no se observa la formación de ningún compuesto colorido.

Experimentos similares se realizaron mediante el método de las relaciones molares (ver)

Estos experimentos a longitudes de onda diferentes de 408 nm, se realizaron únicamente de manera cualitativa

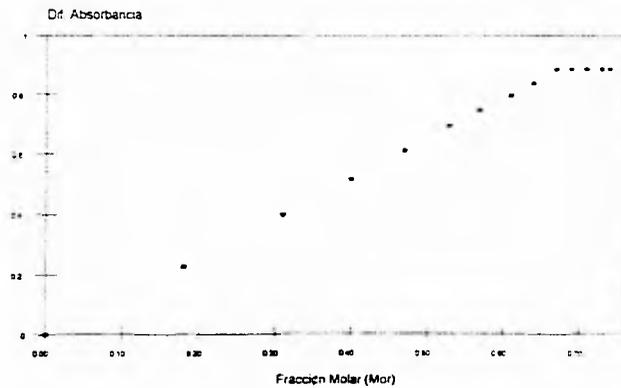
Método de las Relaciones Molares  
Concentración de Al = cte.



GRAFICA 2.17 Método de las Relaciones Molares. Conc. Al = cte. (Fracción molar de aluminio)

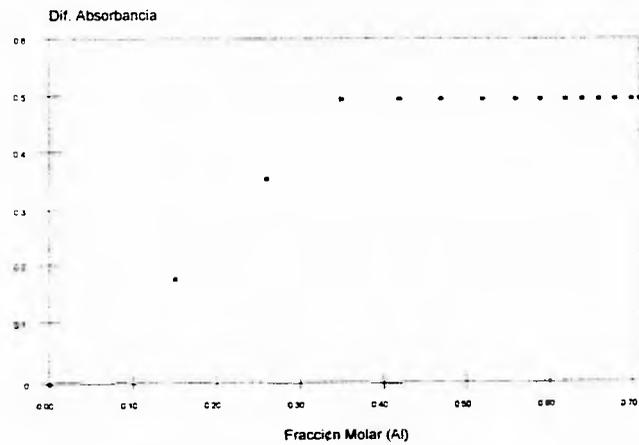
ESTA TERCERA PARTE DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

Método de las Relaciones Molares  
Concentración de Al = cte.



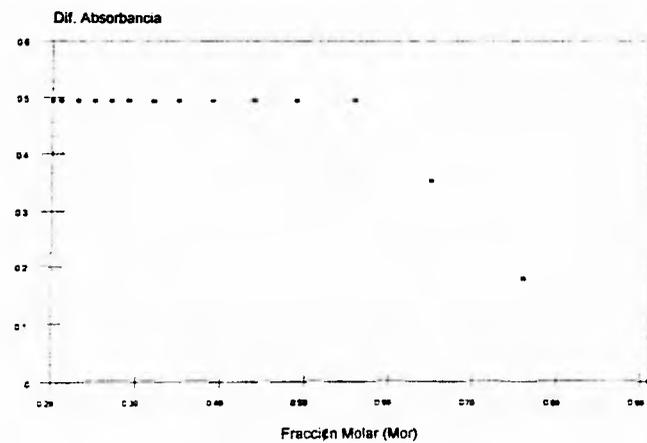
GRAFICA 2.16. Método de las Relaciones Molares. Conc. Al = cte. (Fracción molar de molinos)

Método de las Relaciones Molares  
Concentración de Morina = cte.



GRAFICA 2.19 Método de de las Relaciones Molares, Conc. Morina = cte. (Fracción molar de aluminio)

Método de las Relaciones Molares  
Concentración de Morina = cte



GRAFICA 2.20 Método de las Relaciones Molares, Conc. Morina = cte (Fracción molar de morina)

En las gráficas anteriores se observa un solo punto de cambio de pendiente en la curva, al igual que en el método de JOB, este punto indica la presencia de una única especie colorida en disolución, que absorbe a la longitud de onda seleccionada (408 nm)

De dichas gráficas se puede deducir además, que la relación de ligante a metal en el compuesto en disolución es 2:1, lo que concuerda con el resultado obtenido utilizando el método de JOB, por lo cual podemos decir que en disolución acuosa se forma un solo compuesto entre aluminio y morina, cuya relación ligante a metal es 2:1.

Los resultados anteriores son notorios, ya que no coinciden con las relaciones metal-ligante reportadas en la literatura (1:1 y 1:3)<sup>(83,46)</sup>, sin embargo, la relación encontrada es confirmada mediante otras técnicas experimentales que se verán posteriormente.

#### II.B.1.c) DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD

Para la determinación de las constantes de estabilidad del compuesto formado entre el aluminio y la morina, se utilizaron 2 técnicas distintas; primero se utilizó una técnica espectrofotométrica y en segundo lugar se utilizó una técnica potenciométrica.

##### II.B.1.c.1) MEDIANTE ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE

Para la determinación de la constante de estabilidad del compuesto formado entre el aluminio y morina se utilizaron los datos experimentales de la sección anterior, más la conclusión acerca de la estequiometría del compuesto formado.

El procedimiento para la obtención de la constante de formación es el siguiente:

Si se tiene la reacción general,



la constante de estabilidad para la reacción de formación del compuesto de coordinación está definida como:

$$K_f = \frac{[M_nX_m]}{[M]^n [X]^m} \quad (2.31)$$

Ahora bien, al tomar el caso en estudio, la reacción queda como



por lo cual, la constante de estabilidad será

$$K_f = \frac{[\text{Al}(\text{Mor})_2]^+}{[\text{Al}^{3+}] [\text{Mor}]^2} \quad (2.33)$$

En los puntos de máxima formación del compuesto complejo, señalados en las gráficas del apartado anterior, se cumple lo siguiente:

$$A_{\max} = \epsilon_c C_{(\max)_c} \quad (2.34)$$

donde

$\epsilon_c$  coeficiente de extinción molar de la especie  $[\text{Al}(\text{Mor})_2]^+$

de la ecuación 3.34 se puede calcular  $\epsilon_c$  si se considera que  $C_{(\max)_c} = C_T(\text{Al})$

Una vez obtenido  $\epsilon_c$ , se procede en el cálculo de la concentración real del compuesto de coordinación, para lo cual se utiliza la absorbancia real del punto señalado anteriormente.

$$A = \epsilon_c C_c \quad (2.35)$$

por lo que

$$C_c = \frac{A}{\epsilon_c f} \quad (2.36)$$

Si se conoce la concentración del compuesto de coordinación en un momento dado durante la reacción, se pueden calcular fácilmente las concentraciones del metal y del ligante para ese momento, dado que se saben las concentraciones iniciales de cada uno de ellos, como se muestra a continuación:

$$C_{T(\text{Al})} = C_{\text{Al}} + C_c \quad (2.37)$$

$$C_{T(\text{Mor})} = C_{\text{Mor}} + 2 C_c \quad (2.38)$$

Una vez conocidas las concentraciones de las especies que intervienen en la ecuación 2.33, no es ningún problema el cálculo de la constante de estabilidad.

En la tabla siguiente se proporcionan las constantes de estabilidad obtenidas para cada experimento, junto con el coeficiente de absortividad molar ( $\epsilon$ ) que corresponde en cada caso.

**TABLA 2.13. CONSTANTES DE FORMACION DE LOS COMPUESTOS  $[\text{Al}(\text{Mor})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n\text{X}$  OBTENIDOS POR ESPECTROFOTOMETRIA**

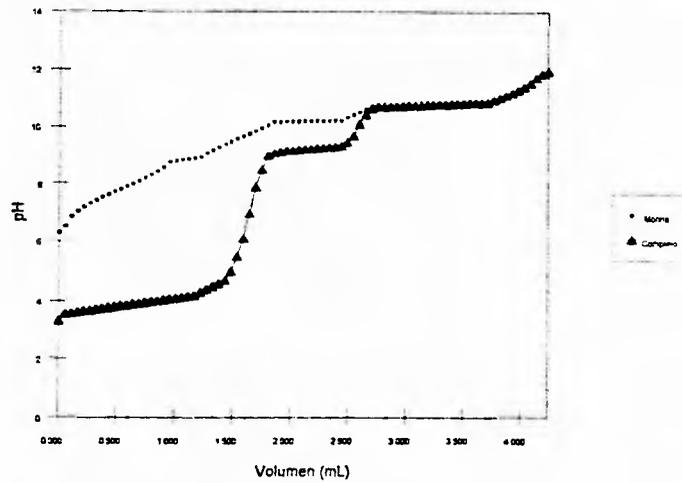
Compuesto	$\epsilon$ ( $\text{Lcm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )	$K_f$ ( $\text{L}^2\text{mol}^{-2}$ )	Método
$[\text{Al}(\text{Mor})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$	$6.55 \times 10^5$	$4.52 \times 10^{11}$	JOB
$[\text{Al}(\text{Mor})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$	$6.47 \times 10^5$	$4.28 \times 10^{11}$	Rel. Molares
$[\text{Al}(\text{Mor})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{SO}_4$	$7.24 \times 10^5$	$4.60 \times 10^{11}$	JOB
$[\text{Al}(\text{Mor})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{SO}_4$	$7.15 \times 10^5$	$4.32 \times 10^{11}$	Rel. Molares

En la tabla anterior se puede observar que las constantes de formación del compuesto, obtenidas por los dos métodos son del mismo orden de magnitud y se aproximan bastante en valor, lo cual nos confirma la conclusión anterior de que en disolución acuosa se forma un solo compuesto entre el aluminio y la morina, cuya relación ligante a metal es 2:1. De acuerdo con los valores de las constantes de formación obtenidas, podemos decir que se trata de un compuesto muy estable que no tenderá a disociarse fácilmente. El valor promedio de la constante de formación es de  $4.43 \times 10^{11} \text{ L}^2\text{mol}^{-2}$ .

#### II.B.1.c.2) MEDIANTE POTENCIOMETRIA

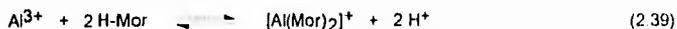
En el método potenciométrico para la determinación de la constante de estabilidad del compuesto formado entre el aluminio y la morina, al igual que mediante espectroscopía UV-Vis, el problema se reduce a la obtención de las concentraciones de todas las especies involucradas en la ecuación 2.33.

### Curva de Titulación Potenciométrica



GRAFICA 2.21 Titulación potenciométrica de moma

Al observar las curvas de valoración con NaOH de la morina y de la morina en presencia de aluminio, se nota una diferencia en el pH inicial comparativo de las dos disoluciones. La diferencia de acidez inicial de las disoluciones es debida a los protones de la morina desplazados por el aluminio. Esta diferencia es igual a dos veces la concentración del compuesto formado, según la reacción



por lo cual, sabiendo las concentraciones iniciales de aluminio y morina, se pueden conocer las concentraciones de cada una de las especies involucradas en la ecuación 2.33.

Una vez calculadas las concentraciones de las especies, el valor de la constante de formación de cada compuesto es:

TABLA 2.14. CONSTANTES DE FORMACION DE LOS COMPUESTOS  $[\text{Al}(\text{Mor})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n^x$  OBTENIDOS POR POTENCIOMETRIA.

Compuesto	$K_f (\text{L}^2\text{mol}^{-2})$
$[\text{Al}(\text{Mor})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$	$2.50 \times 10^{11}$
$[\text{Al}(\text{Mor})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{SO}_4$	$2.83 \times 10^{11}$

El valor de las constantes de formación obtenidas por potenciometría se desvían con respecto a las obtenidas por espectrofotometría; sin embargo, el orden de magnitud de las constantes de formación obtenidas por ambos métodos es el mismo, lo cual nos permite asegurar que el compuesto formado entre morina y aluminio es muy estable y tiende a disociarse muy poco. Además, lo anterior nos confirma el hecho observado anteriormente de que los compuestos contienen básicamente el mismo catión (ion complejo) en solución.

## II.B.2. ESTUDIOS EN ESTADO SOLIDO

En esta sección se proporcionan las observaciones realizadas durante la síntesis de los compuestos y los resultados de los análisis hechos a cada uno de los compuestos sintetizados.

### II.B.2.a) SINTESIS DE LOS COMPUESTOS

El esquema general de síntesis de los compuestos, así como las condiciones en que se llevó a cabo la misma se tratan en detalle en la sección experimental.

**Morina.** Compuesto amarillo mostaza claro, amorfo, estable al aire. Punto de descomposición 300°C.

**[Al(Mor)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>.** Compuesto amarillo mostaza verdoso, amorfo, estable al aire. Punto de descomposición 295°C, cambio de fase a 148°C. Rendimiento de la reacción 20%.

**[Al(Mor)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.** Compuesto amarillo ocre oscuro, amorfo, estable al aire. Punto de descomposición 330°C, cambio de fase a 240°C. Rendimiento de la reacción 38%.

**[Al(Mor)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.** Compuesto amarillo ocre claro, amorfo, estable al aire. No descompone ni se observa cambio de fase a T < 400°C. Rendimiento de la reacción 67%.

### II.B.2.b) CARACTERIZACION

En la caracterización de los compuestos obtenidos se emplearon la mayoría de las técnicas comunes para ello, a excepción de difracción de rayos-X, debido a que no se pudieron crecer cristales de los compuestos.

#### II.B.2.b.1) SOLUBILIDAD

La solubilidad de los compuestos obtenidos se muestra en la siguiente tabla y se compara con aquella presentada por el ligante.

TABLA 2.15. SOLUBILIDAD DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS

Disolvente	Morina	[Al(Mor) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	[Al(Mor) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[Al(Mor) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>
Agua	P	P	I	M
Metanol	S	S	S	S
Etanol	M	S	P	S
Acetona	M	S	P	P

DMSO	P	I	I	I
THF	I	I	I	I
CHCl <sub>3</sub>	I	I	I	I
Hexano	I	I	I	I
Ac. Incloro acético	I	I	I	I
Acetonitrilo	I	I	I	I
Eter etílico	I	I	I	I
NaOH 5%	S	S	S	S

I = Insoluble, P = Poco soluble, S = Soluble y M = Muy soluble.

### II.B.2.b.2) ANALISIS ELEMENTAL.

Los resultados de análisis elemental de los compuestos se presentan en la siguiente tabla, comparándolos con los de la morina.

TABLA 2.16. ANALISIS ELEMENTAL

Elemento	Morina	[Al(Mor) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]NO <sub>3</sub>	[Al(Mor) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[Al(Mor) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>
C <sub>Calc.</sub>	59.61	49.53	50.50	44.63
C <sub>Obs.</sub>	58.53	50.03	49.18	45.86
H <sub>Calc.</sub>	3.33	3.05	3.11	3.00
H <sub>Obs.</sub>	3.67	3.12	3.78	2.34
O <sub>Calc.</sub>	37.06	41.79	40.36	37.65
O <sub>Obs.</sub>	37.80	41.65	41.45	37.10
N <sub>Calc.</sub>		1.93		
N <sub>Obs.</sub>		1.39		
S <sub>Calc.</sub>			2.25	
S <sub>Obs.</sub>			1.96	
Al <sub>Calc.</sub>		3.71	3.78	3.34
Al <sub>Obs.</sub>		3.81	3.65	3.27
W <sub>Calc.</sub>				11.39
W <sub>Obs.</sub>				11.43

Los resultados anteriores son de gran importancia, puesto que confirman los resultados obtenidos acerca de la estequiometría de los compuestos, ya que si la estequiometría del catión en los compuestos no fuera 1:2 (metal-ligante), los resultados del análisis elemental se verían fuertemente modificados.

### II.B.2.b.3) CONDUCTIVIDAD ELECTRICA Y MOMENTOS MAGNETICOS.

En este punto es necesario comentar que la conductividad eléctrica presentada por las soluciones de los compuestos en ningún momento permaneció estable, a pesar de que las soluciones estándar si lo hicieron. Este comportamiento hace pensar en posibles equilibrios ácido/base que puedan estarse presentando en disolución, de manera tal que al encontrarse la morina protonada o desprotonada, la conductividad eléctrica de la disolución puede variar. Lo más que se pudo obtener es el intervalo de lecturas de conductividad que presentaron los compuestos. Al comparar las lecturas de conductividad presentadas por las sales estándar con el valor correspondiente a la media de los intervalos de conductividad obtenidos de los compuestos se deduce que:

1. El compuesto con nitratos es una sal del tipo 1:1, relación del catión al anión.
2. Los compuestos con sulfatos y tungstatos son sales del tipo 2:1, relación del catión al anión

Se determinó la susceptibilidad magnética de los compuestos a temperatura ambiente en estado sólido, utilizando la balanza del Método de Gouy modificado. Las determinaciones de susceptibilidad magnética de los compuestos mostraron que todos ellos son diamagnéticos.

### II.B.2.b.4) MORINA

En la tabla siguiente se presentan, comparativamente, las asignaciones del espectro de infrarrojo de la morina obtenidas en este trabajo y las que se informan en la literatura<sup>(10)</sup>. El espectro de absorción muestra una banda doble en  $1,650\text{ cm}^{-1}$ , la cual se asigna a la vibración  $\nu\text{C=O}$  del grupo carbonilo. Adicionalmente, se observan una serie de bandas que se encuentran en el intervalo de  $1,580\text{ cm}^{-1}$  a  $1,000\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, las cuales se asignan a vibraciones  $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ ,  $\nu\text{C-O(H)}$ ,  $\delta_{\text{oop}}(\text{C=)C-H}$ ,  $\nu_{124}$  y  $\nu_5(\text{C-O-C})$ . Existe otra serie de señales que se encuentran entre  $900\text{ cm}^{-1}$  y  $550\text{ cm}^{-1}$  que son asignadas a  $\delta_{\text{oop}}(\text{C-H})$ ar.

TABLA 2.17. BANDAS DE MORINA EN INFRARROJO

Banda	Experimental	En literatura <sup>(10)</sup>
Anillo B	3,700 a 2,500 $\text{cm}^{-1}$	3,450 - 3,280 $\text{cm}^{-1}$
$\nu(\text{OH})_4$	3,700 a 2,500 $\text{cm}^{-1}$	3,487 - 3,260 $\text{cm}^{-1}$
$\nu(\text{OH})_5$	3,700 a 2,500 $\text{cm}^{-1}$	3,300 - 2,500 $\text{cm}^{-1}$
$\nu(\text{OH})_7$	3,700 a 2,500 $\text{cm}^{-1}$	3,185 - 3,120 $\text{cm}^{-1}$
$\nu\text{C=O}$	1,650 $\text{cm}^{-1}$	1,656 $\text{cm}^{-1}$
$\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$	1,580 a 1,000 $\text{cm}^{-1}$	1,275 - 1,200 $\text{cm}^{-1}$
$\nu\text{C-O(H)}$	1,580 a 1,000 $\text{cm}^{-1}$	1,260 - 970 $\text{cm}^{-1}$

$\delta_{\text{C=H}}^{\text{C-H}}$	1,580 a 1,000 $\text{cm}^{-1}$	1,000 - 675 $\text{cm}^{-1}$
$\nu_{124}$	1,580 a 1,000 $\text{cm}^{-1}$	1,000 - 960 $\text{cm}^{-1}$
$\nu_{\text{C-O-C}}$	1,580 a 1,000 $\text{cm}^{-1}$	1,075 - 1,020 $\text{cm}^{-1}$
$\delta_{\text{C-H}}^{\text{C-H}}_{\text{ar}}$	900 a 550 $\text{cm}^{-1}$	900 - 650 $\text{cm}^{-1}$

Debido a que las señales correspondientes a los diferentes grupos funcionales que se encuentran en la morina tienen números de onda que se encuentran en las mismas frecuencias, no se puede hacer una asignación precisa de las bandas que aparecen en el espectro. Para poder hacerla, sería necesario realizar una serie de experimentos en los que se sustituyeran selectivamente cada uno de los grupos que contiene la morina y observar el cambio en las bandas respectivas al sustituyente en cuestión.

Por lo anterior, en este trabajo daremos por hecho que se tiene la morina cuando se encuentran en un espectro determinado, todas las bandas de absorción que se presentan en el espectro de la morina.

El espectro de resonancia magnética nuclear protónica presentado por la morina contiene básicamente 6 señales, cuyas asignaciones son las siguientes:

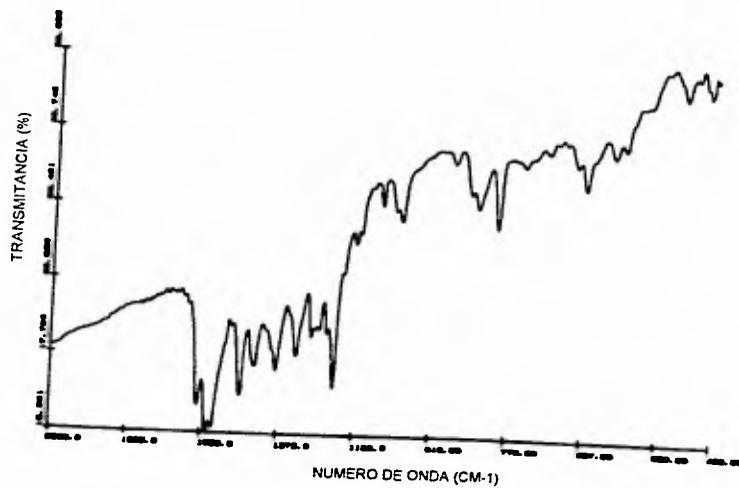
La señal ancha que se encuentra en 5 ppm corresponde al desplazamiento característico de los protones unidos a oxígeno; por otra parte, esta señal integra para cinco protones, lo cual nos indica que se trata de las señales correspondientes a los protones de los grupos fenólicos presentes en la morina.

Las otras cinco señales se encuentran en desplazamientos químicos en los que normalmente aparecen protones aromáticos y cada una integra para un protón. De acuerdo con la estructura de la morina, nosotros esperamos que aparezcan cinco señales debidas a los protones aromáticos que se encuentran en las posiciones 6, 8, 3', 5' y 6' mostradas en la figura que se encuentra en el espectro de RMN correspondiente a la morina.

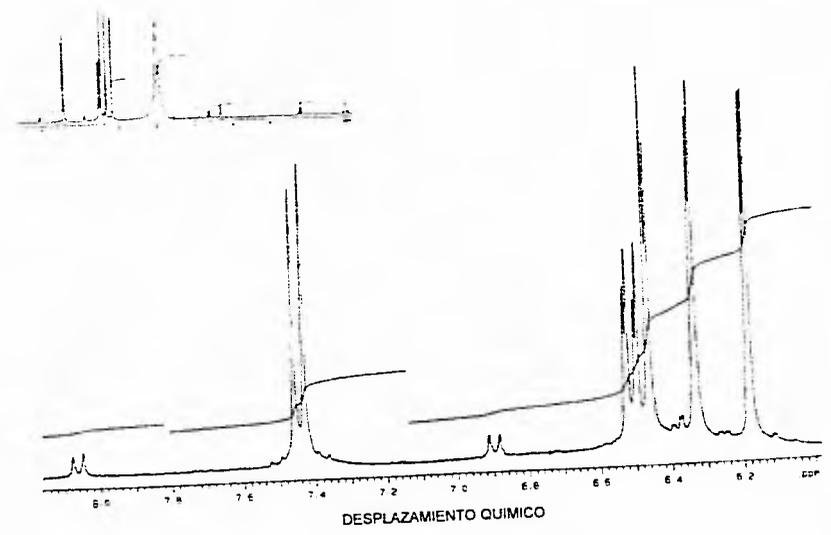
Para hacer la asignación de las señales, se considerará que los protones aromáticos presentan acoplamientos con los demás protones que se encuentran en el mismo ciclo, por lo que esperaríamos que las señales correspondientes a cada uno de los protones mencionados tuvieran las siguientes características:

**Protón 6.** Este protón únicamente puede acoplarse con el protón que se encuentra en la posición 8, por lo que la señal correspondiente a él podría ser un doblete con una constante de acoplamiento  $J_1$ .

**Protón 8.** El protón 8 únicamente presenta acoplamiento con el protón en la posición 6, por lo que se esperaría que fuera un doblete con una constante de acoplamiento igual a la presentada en la señal del protón 6 ( $J_1$ ).



GRAFICA 2.22 Espectro IR de Monna



GRAFICA 2.23. Espectro RMN-H de Monina

**Protón 3'.** El protón 3' presenta acoplamiento tanto con el protón 5' como con el protón 6', sin embargo, debido a que el protón 5' se encuentra en una posición meta con respecto al protón 3' y el protón 6' se encuentra en una posición para, se espera que el protón 3' presente constantes de acoplamiento distintas con el protón 5' ( $J_2$ ) y con el protón 6' ( $J_3$ ). Debido a lo anterior, se espera que la señal debida al protón 3' sea un doble de dobles con constantes de acoplamiento  $J_2$  y  $J_3$ .

**Protón 5'.** Al igual que el protón 3', el protón 5' presenta acoplamiento con dos protones, a saber 3' y 6'. Por lo comentado para el protón 3', se espera que la señal debida a este protón sea un doble de doble con constantes de acoplamiento  $J_2$  y  $J_4$ , debidas respectivamente a los acoplamientos con el protón 3' y 6'.

**Protón 6'.** Por último, el protón 6' presentará una señal correspondiente a un nuevo doble de doble, con constantes de acoplamiento  $J_3$  y  $J_4$ , correspondientes a los acoplamientos que tiene con los protones 3' y 5' respectivamente.

En el espectro de resonancia magnética nuclear de la morina, las señales que aparecen en 6.18 ppm, 6.34 ppm, 6.44 ppm y 7.42 ppm son dobletes, y la señal que aparece en 6.50 ppm es un doble de dobles; por lo tanto, debido a la discusión anterior, la señal que aparece en 6.50 debe ser originada ya sea por el protón 3', por el 5' o por el 6'. La manera de distinguir las señales de los diferentes protones es mediante el uso de las constantes de acoplamiento. Al realizar la medición de las constantes de acoplamiento resulta lo siguiente:

1. Las señales que se encuentran en 6.18 y 6.44 ppm tienen la misma constante de acoplamiento ( $J_a$ ).
2. La señal que se encuentra en 6.34 ppm tiene la misma constante de acoplamiento que una de las constantes de acoplamiento presentadas en la señal que se encuentra en 6.50 ppm ( $J_b$ ).
3. La señal que se encuentra en 7.42 ppm presenta la misma constante de acoplamiento que una de las constantes de acoplamiento presentadas en la señal que se encuentra en 6.50 ppm ( $J_c$ ).
4. La constante de acoplamiento  $J_a$  es diferente a  $J_b$  y  $J_c$ , sin embargo, presenta una magnitud semejante a  $J_b$  y es más pequeña que  $J_c$ .

Lo anterior nos indica que las señales que se encuentran en 6.34 y en 7.42 ppm se encuentran relacionadas con la señal que se encuentra en 6.50 ppm; ya que aquella en 6.50 ppm pertenece a uno de los tres protones que se encuentran en el anillo B (protones 3', 5' y 6'), es por ello que las señales que se encuentran en 6.34, 6.50 y 7.42 ppm corresponden a los protones 3', 5' y 6' (no en ese orden). Por eliminación, las señales que se encuentran en 6.18 y 6.44 ppm corresponden a los protones 6 y 8 (no en ese orden).

Lo que nos queda por hacer es definir exactamente que protón corresponde a cada señal, sabiendo cuáles señales corresponden a cada grupo de protones. De manera normal, los protones que se encuentran cerca de heteroátomos proporcionan señales que se encuentran a más bajo campo que aquellos protones que no se encuentran cerca de heteroátomos. Tomando en cuenta esto, podemos sugerir que la señal correspondiente al protón 6 se encontrará en campo más bajo que la señal debida al protón 8, por lo consiguiente, asignamos la señal que se encuentra en 6.18 ppm al protón 8 y la señal que se encuentra en 6.44 ppm al protón 6.

Para la asignación de las señales correspondientes a los protones del segundo grupo, tomaremos en cuenta lo siguiente:

Si un protón presenta varios acoplamientos con diferentes protones que se encuentran a distancias variables de él, las constantes de acoplamiento de este primer protón con los protones más cercanos a él normalmente son mayores que las constantes de acoplamiento debidas a los protones que se encuentren más retirados. Como corolario de lo anterior, tenemos que en un sistema aromático, la constante de acoplamiento de protones en posición *orto* será mayor a la constante de acoplamiento de protones en posición *meta* y a su vez ésta será mayor que la constante de acoplamiento de protones en posición *para*.

En el espectro de resonancia magnética de la morina sólo se observa una señal con las características que esperábamos, es decir, solamente existe una señal que corresponde a un doble de dobles; esto quiere decir, que la constante de acoplamiento más pequeña del sistema de los protones 3', 5' y 6' no se logra observar. Por lo discutido anteriormente, la constante de acoplamiento más pequeña en este sistema de protones es la correspondiente a los protones que se encuentren en posición *para*, la cual corresponde a la constante de acoplamiento entre los protones 3' y 6'. Por lo anterior, tanto el protón 3' como el protón 6' presentarán señales que se observarían como dobletes, lo cual corresponde a las señales que se encuentran en 6.34 y 7.42 ppm. Por lo anterior, se obtiene por eliminación, que la señal que se encuentra en 6.50 ppm es debida al protón 5'.

Ya que los protones que se encuentran más cerca a un protón presentan constantes de acoplamiento mayores con aquél, asignamos la señal en 7.42 ppm al protón que se encuentra en posición *orto* al protón 5' (protón 6') y la señal que se encuentra en 6.34 ppm al protón que se encuentra en la posición *meta* al protón 5' (protón 3').

Lo discutido anteriormente se resume en la siguiente tabla.

TABLA 2.18. DESPLAZAMIENTOS QUÍMICOS EN RMN-<sup>1</sup>H DE LA MORINA

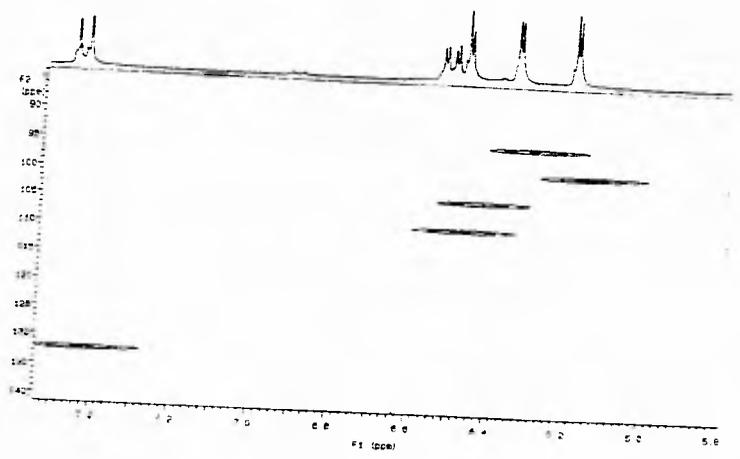
Grupo	Experimental	En literatura <sup>(6)</sup>
H (OH's)	5.00 ppm	No reportado
H (6)	6.44 ppm	6.27 ppm
H (8)	6.18 ppm	6.51 ppm

H (3')	6.34 ppm	6.38 ppm
H (5')	6.50 ppm	6.45 ppm
H (6')	7.42 ppm	7.35 ppm

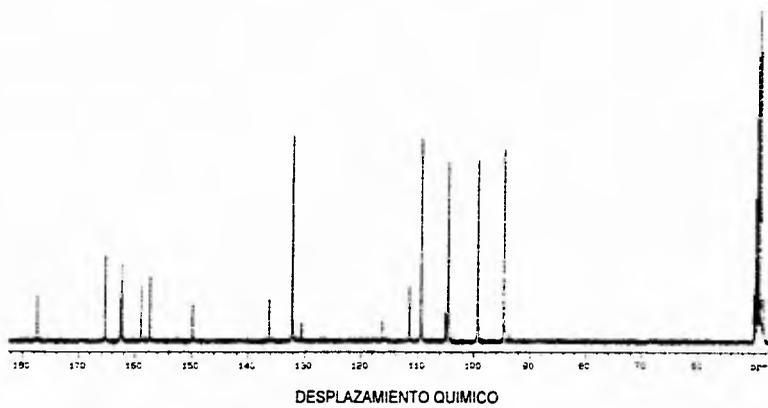
En la tabla anterior se muestran las señales debidas a los protones existentes en la morina, tanto las informadas en la literatura como las encontradas experimentalmente. Al observar los datos de la tabla anterior, se encuentra que los valores de los desplazamientos químicos correspondientes a los protones 3', 5' y 6', tanto experimentales como los informados previamente, concuerdan aproximadamente, lo que no ocurre con los protones 6 y 8. La asignación de las señales que se realizó en este trabajo se basa en las magnitudes de las constantes de acoplamiento y en la literatura únicamente se encuentran tablas de los datos de los desplazamientos químicos de las señales presentadas por una serie de flavonas y flavanonas, pero no se especifica el fundamento de las asignaciones; no obstante lo anterior, la única forma de verificar los datos aquí presentados es realizando experimentos de sustitución sobre las posiciones en duda para confirmar que ellas hayas sido correctas.

En el espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  de la morina se observan 15 señales pertenecientes a la morina y dos señales adicionales que son debidas al transmisor (señales pequeñas en 116 ppm y 131 ppm).

Para poder realizar la asignación de las señales de RMN- $^{13}\text{C}$  de una manera más precisa, se obtuvo el espectro bidimensional (EDCOR,  $^1\text{H}$  vs  $^{13}\text{C}$ ) de la morina. En éste se observan cinco señales, las que corresponden a los átomos de carbono que se encuentran unidos directamente a protones. Una vez asignadas las señales en RMN- $^1\text{H}$ , la asignación de las señales para los cinco carbonos que aparecen en este espectro es la siguiente:



GRAFICA 2.24 Espectro Bidimensional RMN H-C de Morina



GRAFICA 2.25 Espectro RMN-C de Morina

La señal de RMN-<sup>13</sup>C que aparece en 132.1 ppm está relacionada con la señal de RMN-<sup>1</sup>H que se encuentra en 7.42 ppm, asignada al protón que se encuentra en la posición 6'; debido a ello, la señal en el espectro de RMN-<sup>13</sup>C que se encuentra en 132.1 ppm se asigna al carbono marcado como 6'. De manera similar, se asignan las otras cuatro señales, encontrándose lo siguiente

TABLA 2.19. DESPLAZAMIENTOS QUÍMICOS EN RMN-<sup>13</sup>C DE LA MORINA

Grupo	Experimental
C (6)	104.5 ppm
C (8)	99.5 ppm
C (3')	94.3 ppm
C (5')	109.5 ppm
C (6')	132.1 ppm

Las señales presentadas en la tabla anterior son las más intensas en el espectro de RMN-<sup>13</sup>C de la morina. La asignación de las demás señales, se realizó suponiendo que las señales encontradas en el espectro de RMN-<sup>13</sup>C de la morina siguen aproximadamente el mismo comportamiento que el que se encuentre en las señales de RMN-<sup>1</sup>H, es decir, pensamos que las señales que aparecen a campo bajo son las debidas a átomos de carbón unidos a, o altamente influenciadas por, heteroátomos; mientras que las señales que se encuentran a campo alto son las que tienen menor influencia de los heteroátomos. Así mismo, pensamos que átomos de carbono que se encuentren en un entorno químico similar, presentan desplazamientos químicos semejantes.

De acuerdo con la estructura de la morina, pensamos que las señales debidas a átomos de carbón unidos a átomos de oxígeno se encontrarán desplazadas hacia campo más bajo que las debidas a átomos de carbón menos influenciados por átomos de oxígeno y éstas a su vez, se encuentran más desplazadas hacia campo bajo que las debidas a los átomos de carbón que se encuentran unidos a protones no influenciados por heteroátomos. Tomando en cuenta lo anterior, suponemos que el orden de desplazamiento de las señales es el siguiente (de campo alto a campo bajo):

Las señales menos desplazadas creemos que son las debidas a los átomos de carbono unidos únicamente con protones y otros átomos de carbono, lo que corresponde a los átomos de carbono 6, 8, 10, 1', 3', 5' y 6'; el siguiente grupo de señales corresponde a los átomos de carbono unidos a un átomo de oxígeno, lo que corresponde a los átomos de carbono 2, 3, 5, 7, 9, 2' y 4'; por último, encontramos la señal debida al átomo de carbono que forma parte del grupo carbonilo. Adicionalmente a lo anterior, creemos que las señales debidas a los átomos de carbono unidos a oxígeno, se presentarán aproximadamente por pares, es decir, las señales debidas a los átomos 2 y 9 por estar unidos al oxígeno perteneciente al éter, tendrán un desplazamiento químico similar y, los átomos de carbono unidos a oxígenos de fenoles tendrán desplazamientos químicos

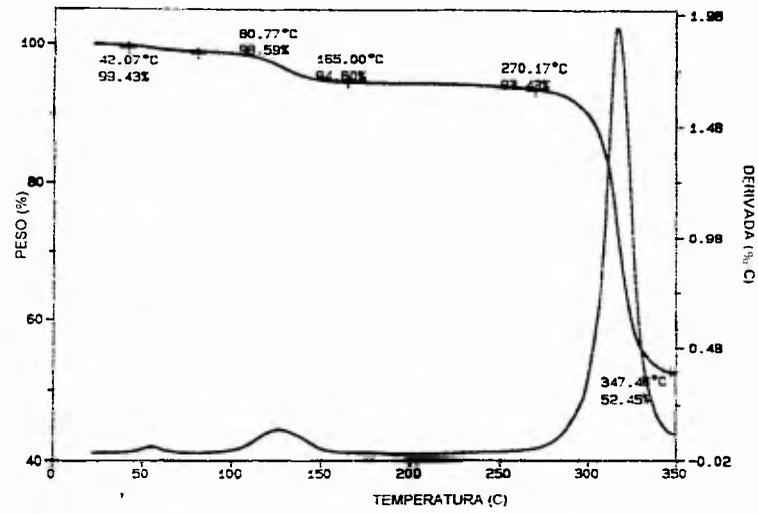
similares, y dentro de éstos, esperamos que los átomos 5 y 7 y 2' y 4', presenten desplazamientos más semejantes entre ellos; por lo que esperamos que se encuentren siete señales distribuidas de la siguiente forma: una señal aislada debida al C(3) y tres pares de señales cercanas entre sí correspondientes a C(5) y C(7), C(2) y C(9) y C(2') y C(4') respectivamente.

De acuerdo con todo lo anterior, la asignación de las señales de RMN-<sup>13</sup>C de la morina es la siguiente:

TABLA 2.20. DESPLAZAMIENTOS QUIMICOS EN RMN-<sup>13</sup>C DE LA MORINA

Grupo	Experimental
C (2)	150.0 ppm
C (3)	165.3 ppm
C (4)	177.8 ppm
C (5)	162.3 ppm
C (6)	104.5 ppm
C (7)	162.2 ppm
C (8)	99.5 ppm
C (9)	136.2 ppm
C (10)	105.0 ppm
C (1')	111.8 ppm
C (2')	159.0 ppm
C (3')	94.3 ppm
C (4')	158.7 ppm
C (5')	109.5 ppm
C (6')	132.1 ppm

En el espectro de TGA de la morina, primeramente se observa una pequeña pérdida de peso (1.41%) en el intervalo de temperaturas entre 0°C y 165.00°C, ésta probablemente se debe a una pequeña cantidad de humedad de la muestra; en el intervalo de temperaturas entre 165.00°C y 270.17°C, se observa una pérdida de peso del 5.16%, equivalente a 15.58 g/mol; esta pérdida probablemente se deba a un grupo OH. Debido a que es más improbable que alguno de los grupos fenólicos se separe de su correspondiente anillo aromático, suponemos que el grupo OH que sale es el que se encuentra sobre el C(3) de la morina. Si esto ocurre, la estructura molecular resultante seguramente es menos estable que la estructura original, lo que desencadena la descomposición de la molécula.



GRAFICA 2.26 TGA de Marna

En el intervalo de temperaturas entre 270.17°C y 347.48°C, se observa una descomposición de la muestra, en la que la morina pierde un 40.98% en peso, equivalente a 123.76 g/mol; ésta corresponde a uno o varios compuestos que en su conjunto tengan la fórmula mínima  $C_6O_3H_6$ , lo que implicaría que al compuesto obtenido después de la descomposición le corresponde una fórmula mínima  $C_9O_4H_4$ .

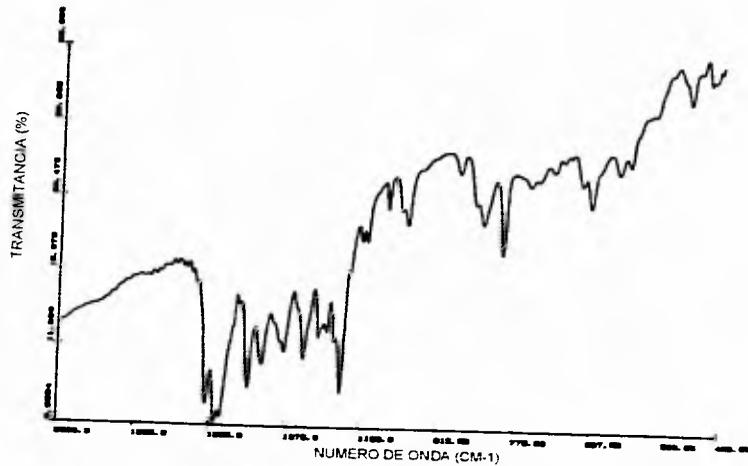
#### H.B.2.b.5) $[Al(Mor)_2(H_2O)_2]NO_3$

El espectro de IR del compuesto con nitratos, presenta todas las bandas características de la morina. Este espectro muestra algunas de las bandas de la morina con ligeros cambios con respecto a la forma e intensidad relativa de las bandas que se encuentran en el espectro de la morina. La señal que ha sido asignada a la frecuencia de vibración del grupo carbonilo (banda doble), presenta en el espectro del compuesto aislado, un doblete más acentuado que aquél encontrado en la morina. Algunas de las señales que se encuentran en los intervalos de 1,500  $cm^{-1}$  a 1,000  $cm^{-1}$  y de 800  $cm^{-1}$  a 550  $cm^{-1}$  presentan una diferente intensidad relativa que la correspondiente para la morina.

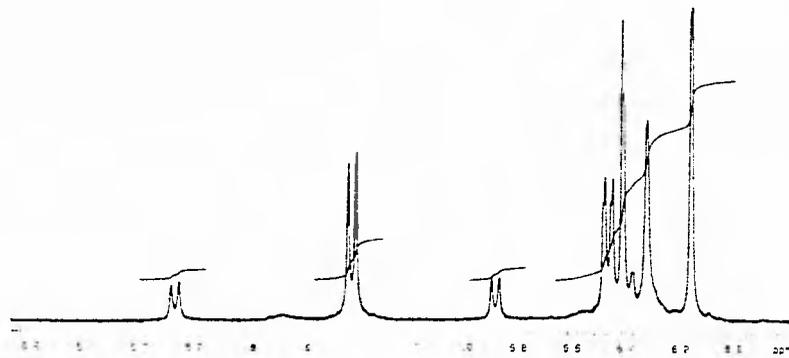
Hay que hacer notar, que las señales presentadas en el compuesto sintetizado no sufren desplazamiento, tal y como creímos que sucedería, este fenómeno se ha encontrado que ocurre cuando el compuesto en cuestión presente un alto carácter iónico. Las señales debidas a los nitratos se esperaba que aparecieran en 1,410  $cm^{-1}$  - 1,340  $cm^{-1}$   $\nu(NO)$  y 860  $cm^{-1}$  - 800  $cm^{-1}$   $\delta_{opp}(O-N-O)$ ; sin embargo, en la literatura se informa que estas bandas son de intensidad media o pequeña. Ya que las bandas correspondientes a los nitratos presentan poca intensidad y que la morina presenta bandas grandes justo en la zona en que se observarían las bandas correspondientes a los nitratos, éstas quedan incluidas dentro de las bandas de la morina.

En el espectro de RMN- $^1H$  del compuesto con nitratos, se presentan todas las señales de la morina. Las señales encontradas en este espectro están desplazadas con respecto a las posiciones de las señales en el espectro de la morina aproximadamente una ppm hacia campo alto, además, presentan algunos cambios en la intensidad relativa de las señales, principalmente la correspondiente al protón 3' y una menor resolución que la que se presenta en el espectro de la morina. Creemos que la pérdida de resolución se debe a la presencia del ion aluminio en el compuesto sintetizado.

Debido a que el compuesto no es lo suficientemente soluble, la obtención del espectro de RMN- $^{13}C$  no se pudo realizar de manera adecuada.

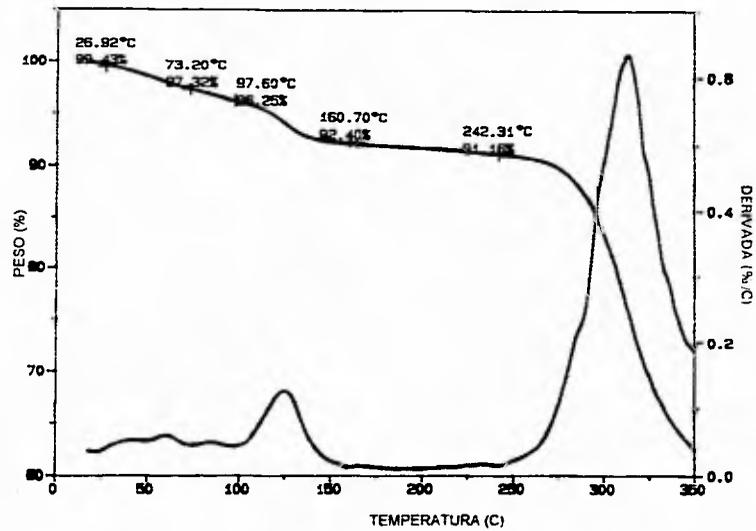


GRAFICA 2.27 Espectro IR de  $[Al(Mx)_2(H_2O)_2]NO_3$



DESPLAZAMIENTO QUIMICO

GRAFICA 2.28 Espectro RMN-<sup>1</sup>H de [Al(Me)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>



GRAFICA 2.29 TGA de  $[Al(Mor)_2(H_2O)_2]NO_3$

En el espectro de TGA del compuesto, se observa una pérdida de peso prácticamente constante desde 0°C hasta 242.31°C, correspondiente a un 8.84% en peso (64.44 g/mol). Esta pérdida en peso podría corresponder a que el compuesto perdiera dos moléculas de agua y dos grupos OH. Lo anterior es congruente con lo que le ocurre a la morina referente a la pérdida de un grupo OH a una temperatura menor de 270.17°C y con la fórmula mínima propuesta para el compuesto, en la que existen dos moléculas de agua en la esfera de coordinación del aluminio para que éste se encuentre hexacoordinado.

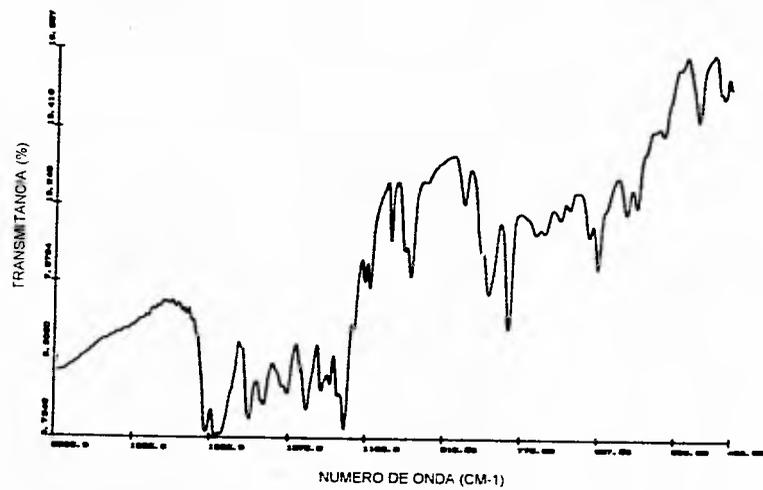
A partir de 242.31°C, el compuesto comienza a descomponer y a una temperatura de 350°C, el residuo del compuesto original corresponde a aproximadamente 62% en peso, equivalente a 451.98 g/mol. Este peso residual corresponde aproximadamente a un compuesto con fórmula mínima  $[\text{Al}(\text{C}_9\text{O}_4\text{H}_4)_2]\text{NO}_3$ , el cual sería totalmente compatible con lo que se esperaría que quedara de acuerdo con la forma en que descompone la morina. Por otro lado, la fórmula mínima anterior implica que el aluminio en el compuesto presenta una tetracoordinación.

#### II.B.2.b.6) $[\text{Al}(\text{Mor})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{SO}_4$

El compuesto de sulfatos al igual que el compuesto con nitratos, presenta un espectro de IR que contiene todas las bandas de absorción presentadas por la morina. Nuevamente, este compuesto presenta ligeras diferencias en su espectro infrarrojo con respecto a las señales de la morina. En el espectro de este compuesto se observa que se acentúan ligeramente los cambios que se observaron para el compuesto con nitratos respecto al espectro de la morina. Nuevamente, las bandas esperadas para los sulfatos se encuentran en zonas donde la morina presenta bandas con intensidad grande ( $\nu(\text{SO}_4)$  1,130 - 1,080  $\text{cm}^{-1}$  y  $\delta_{\text{oop}}(\text{O-S-O})$  680 - 610  $\text{cm}^{-1}$ , por lo que al igual que con el compuesto con nitratos, las bandas pertenecientes a la morina se encuentran enmascarando las bandas de los sulfatos.

Debido a que el compuesto con sulfatos es muy poco soluble, no se pudieron obtener los espectros de RMN de este compuesto que tuvieran con una resolución adecuada.

El estudio termogravimétrico de este compuesto no se pudo realizar por falta de muestra suficiente para ello; sin embargo, ya que los cambios observados durante la determinación del punto de fusión de la morina y del compuesto  $[\text{Al}(\text{Mor})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$  son compatibles con lo observado en sus correspondientes estudios de TGA, es probable que en el compuesto  $[\text{Al}(\text{Mor})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{SO}_4$  también tenga un comportamiento similar a ellos y se observe en el estudio de TGA un máximo en la pérdida de peso equivalente a dos moléculas de agua y dos grupos OH cerca de 240°C y que la pérdida de peso debida a la descomposición del compuesto tenga un máximo cerca de 330°C.



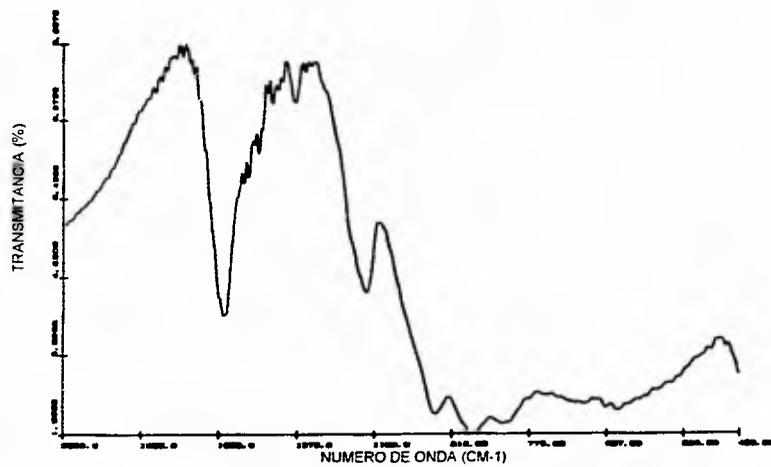
GRAFICA 2 30 Espectro IR de  $Al(Mor)_2(H_2O)_2Cl_2 SO_4$

**II.B.2.b.7)  $[Al(Mor)_2(H_2O)_2]_2WO_4 \cdot 2H_2O$** 

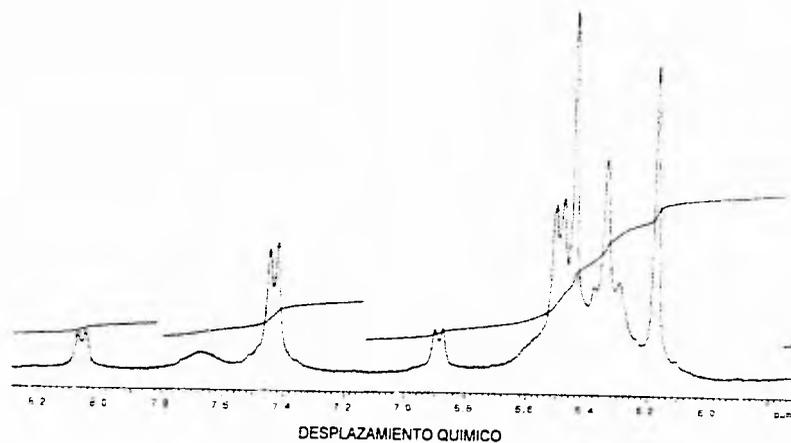
En lo que se refiere al compuesto con tungstato, se observa un notable cambio en el espectro infrarrojo con respecto al espectro de la morina. En este espectro básicamente no se pueden apreciar las bandas correspondientes a la morina, ya que las bandas de absorción del tungstato enmascaran prácticamente todas las señales de la morina. No obstante, si se coloca el espectro de la morina sobre el espectro presentado por este compuesto, la mayoría de las señales que se pueden observar en el compuesto corresponden con alguna de las señales de mayor intensidad que se encuentran en la morina, lo anterior nos hace pensar que existe una evidencia de la formación del compuesto deseado.

El espectro de resonancia del compuesto con tungstato presenta todas las señales que se encuentran en el espectro de la morina. Estas señales presentan cambios evidentes en su forma, principalmente en lo que concierne a la resolución, las señales presentadas por el compuesto son más anchas y menos resueltas que aquellas correspondientes en el espectro de la morina. Es posible que la pérdida de resolución sea debida a un efecto combinado entre la presencia del aluminio (de la misma manera como ocurre en el compuesto de nitrato) y la presencia del ion tungstato; sin embargo, creemos que el mayor efecto sobre la resolución de las señales lo provoca el ion tungstato, ya que el aluminio por sí mismo no provoca una pérdida tan grande de la resolución (ver lo descrito para nitrato). Por otra parte, comparando los efectos de los aniones de los compuestos sobre la resolución de las señales que se observan en los espectros de IR, la presencia del ion tungstato provocó un gran cambio en la forma del espectro, lo que no sucedió con los demás aniones. Tampoco se observa que las señales se desplacen con respecto a lo observado en el espectro de la morina, al igual que en los otros casos.

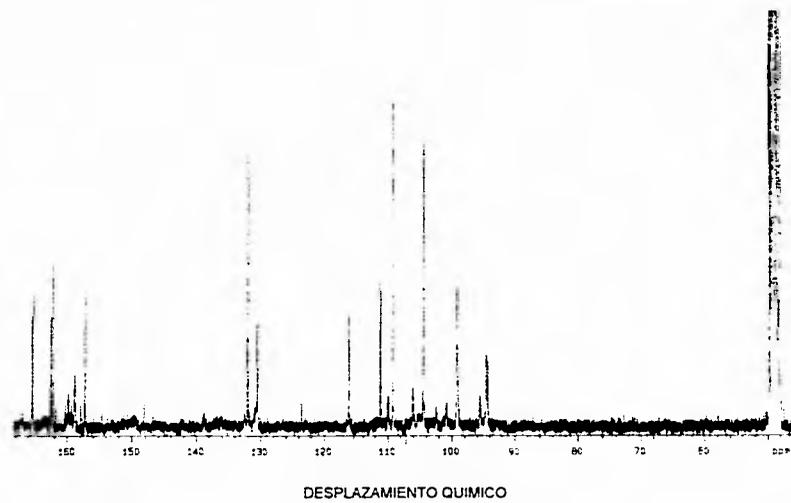
El espectro de RMN- $^{13}C$  para el compuesto con tungstato presenta las quince señales esperadas debidas a los átomos de carbono de la morina, sin embargo se presentan cambios en el desplazamiento e intensidad relativa de ellas con respecto a las encontradas en el espectro de la morina. A continuación presentamos una tabla comparativa de los desplazamientos químicos de las señales de la morina y de las señales encontradas en el compuesto con tungstato.



GRAFICA 2 31 Espectro IR de [Al(Mor)2(H2O)2]2 WO4



GRAFICA 2 32 Espectro RMN-H de  $[Al(Mor)_2(H_2O)_2]_2 WO_4$



GRAFICA 2.33 Espectro RMN-C de  $[Al(Mor)_2(H_2O)_2] \cdot VO_4$

TABLA 2.21. DESPLAZAMIENTOS QUÍMICOS EN RMN-<sup>13</sup>C DE LA MORINA Y DEL COMPUESTO CON TUNGSTATOS

Grupo	De la morina	Del compuesto
C (2)	150.0 ppm	130.8 ppm
C (3)	165.3 ppm	165.3 ppm
C (4)	177.8 ppm	94.32 ppm
C (5)	162.3 ppm	162.3 ppm
C (6)	104.5 ppm	104.3 ppm
C (7)	162.2 ppm	162.2 ppm
C (8)	99.5 ppm	99.5 ppm
C (9)	136.2 ppm	116.0 ppm
C (10)	105.0 ppm	106.0 ppm
C (1')	111.8 ppm	111.3 ppm
C (2')	159.0 ppm	158.6 ppm
C (3')	94.3 ppm	94.3 ppm
C (4')	158.7 ppm	157.4 ppm
C (5')	109.5 ppm	109.0 ppm
C (6')	132.1 ppm	132.0 ppm

Tal y como se ve en la tabla anterior, las señales debidas a la mayoría de los átomos de carbono de la morina en el compuesto sufren un desplazamiento con respecto a las posiciones de las señales de la morina, sin embargo estos desplazamientos son muy pequeños (entre 0.1 y 1.3 ppm), lo cual nos indica que el entorno químico existente en los átomos de carbono de la morina en el compuesto es aproximadamente igual al que existe en la morina no complejada. Sin embargo, existen tres señales en el compuesto que son fuertemente desplazadas a campo alto en el compuesto, las cuales pertenecen a los átomos de carbono C(2), C(4) y C(9). La asignación de estas señales se realizó en base a lo siguiente: en la morina las señales debidas a los átomos de carbono C(2) y C(9) se encuentran separadas 13.8 ppm, en el espectro del compuesto existen dos señales que se encuentran a una distancia de 14.8 ppm, distancia que es semejante a la encontrada en la morina, por lo que asignamos las señales en 116.0 y en 130.8 ppm a los carbonos C(9) y C(2) respectivamente. Por eliminación, la señal que se encuentra en 94.32 ppm es asignada al carbono C(4), el cual corresponde al carbono del carbonilo.

Hay que hacer notar que los átomos de carbono más afectados por la presencia del átomo de aluminio son los que se encuentran en las posiciones 1, 3 y 5 del anillo C en la morina, lo que nos hace pensar que cuando se enlaza el aluminio con el oxígeno del carbonilo, la nube electrónica que se encuentra sobre el anillo C se ve fuertemente modificada, pero principalmente en los átomos de carbono que se encuentran unidos a los dos átomos de oxígeno que se encuentran formando parte de este anillo (oxígeno del

grupo éter y oxígeno del grupo carbonilo) Una manera de explicar esto es mediante el siguiente esquema



FIG. 27 Formas tautoméricas del anillo C de la Morone.

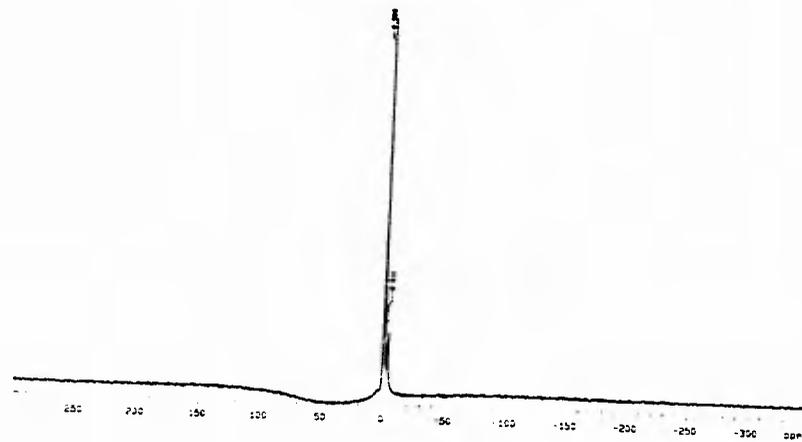
En el esquema anterior se puede observar que los átomos de carbono que se encuentran en las posiciones 1, 3 y 5 del anillo C, son los que sufren una mayor modificación en su entorno químico, puesto que son las posiciones que se encuentran cerca de los átomos de oxígeno que son susceptibles de tener equilibrios tautoméricos.

Los átomos de carbono en las posiciones 1 y 5 del anillo C, correspondientes a los átomos de carbono C(2) y C(9) en la estructura de la morina sufren un cambio en el entorno químico puesto que en ciertos momentos se encuentran unidos a un catión, aunque en la mayoría del tiempo se encuentran unidos a un átomo neutro.

Para el caso del C(4), el átomo de carbono se encuentra unido primeramente al oxígeno mediante una doble ligadura, mientras que en el segundo caso mediante una ligadura sencilla, además este oxígeno se encuentra unido al aluminio, hecho que modifica fuertemente el entorno químico del sistema original

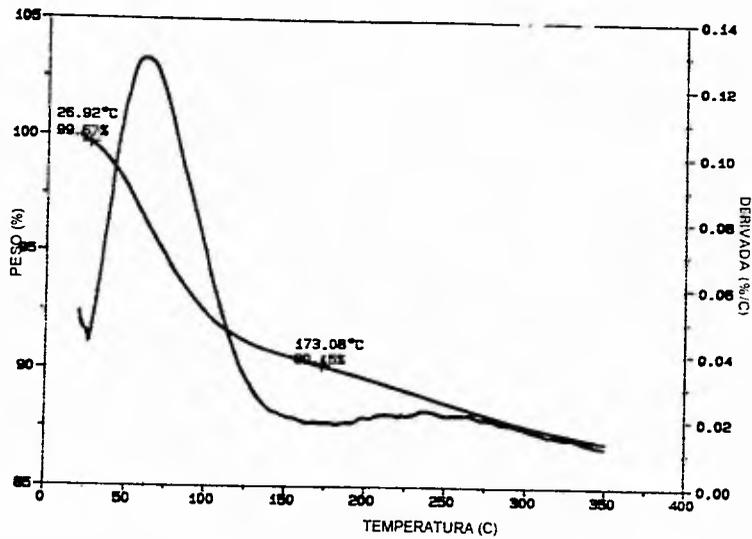
Estos cambios en el entorno químico favorecen el desplazamiento de las señales de éstos átomos de carbono en el espectro de RMN-<sup>13</sup>C.

Se obtuvo el espectro de RMN-<sup>27</sup>Al del compuesto con tungstato. En este espectro se encuentra una señal muy intensa en 0.508 ppm y una señal pequeña en 2.811 ppm, la señal en 0.508 ppm es asignada al aluminio que se encuentra en forma del ion complejo [Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> que proviene del cloruro de aluminio usado como referencia interna; la pequeña señal que se encuentra en 2.811 ppm es asignada al aluminio proveniente del compuesto formado entre aluminio y morina. En la literatura<sup>(39)</sup> se informa que compuestos de aluminio en los que se encuentra el átomo de aluminio hexacoordinado, los desplazamientos de las señales de RMN-<sup>27</sup>Al se observan entre -25 y 45 ppm (muchos de los compuestos presentan señales cercanas a cero), mientras que los desplazamientos químicos de las señales debidas a átomos de aluminio que se encuentra tetracoordinado se encuentran en el intervalo de -80 a -150 ppm (salvo algunas excepciones). Por lo anterior, concluimos que en el compuesto formado entre el aluminio y la morina, el átomo de aluminio se encuentra con hexacoordinación y por lo tanto debe presentar una geometría octaédrica



DESPLAZAMIENTO QUIMICO

GRAFICA 2.34 Espectro RMN-Al de  $[Al(Mor)_2(H_2O)_2]_2WO_4$



GRAFICA 2.35 TGA de  $Al(Mo)_2(H_2O)_{22}WO_4$

El espectro de TGA del compuesto presenta una pérdida continua de peso desde 0°C hasta 350°C, correspondiente a un 14% aproximadamente. Esta pérdida en peso es equivalente a la pérdida de seis moléculas de agua y de una o varias especies que tengan en conjunto la fórmula mínima  $C_4O_4H_8$ , lo que podría ser 4 moléculas de formaldehído; lo que corresponde a que la fórmula mínima del compuesto final sea  $[Al(C_{14}O_6H_8)_2]_2WO_4$  y que el aluminio en el compuesto deje de ser hexacoordinado y pase a ser tetracoordinado.

## **CAPITULO III**

### **SECCION EXPERIMENTAL**

---

En el presente capítulo se describen tanto el desarrollo del método analítico propuesto para la determinación de flúor, como el estudio de las especies [Al-Monnia], tanto en disolución como en estado sólido.

Para la obtención de los espectros vibracionales, se utilizó un espectrofotómetro de I.R. Perkin-Elmer 1330, perteneciente al Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la U.N.A.M. Los espectros fueron obtenidos de pastillas de KBr, en el intervalo de 4,000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Los espectros de RMN se obtuvieron en un espectrofotómetro Varian UXR-3S de 300 MHz, perteneciente al Instituto de Química de la U.N.A.M., a temperatura ambiente. Los espectros de RMN- $^1\text{H}$  se obtuvieron usando agua, agua deuterada y metanol como disolventes, y T.M.S. como referencia interna. A lo largo de este trabajo, el desplazamiento químico ( $\delta$ ) para T.M.S. se asume como cero.

Los espectros de RMN- $^{13}\text{C}$  se obtuvieron usando agua, y metanol como disolventes, y etanol como referencia interna. A lo largo de este trabajo, el desplazamiento químico ( $\delta$ ) para etanol se asume como 48 ppm.

Los espectros de RMN- $^{27}\text{Al}$  se obtuvieron usando agua y metanol como disolventes, y  $\text{AlCl}_3$  como referencia interna. A lo largo de este trabajo, el desplazamiento químico ( $\delta$ ) para  $\text{AlCl}_3$  se asume como cero.

Los análisis elementales de C, H, N, y S, se realizaron en los laboratorios del "University College", Londres.

Los estudios de espectroscopia UV-Vis se efectuaron en un espectrofotómetro HP de arreglo de diodos, modelo 8452A, del Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la U.N.A.M. La región del espectro electromagnético que se estudió fue de 190 a 850 nm. Durante estos estudios se utilizó agua destilada como disolvente.

Los estudios de absorción atómica se realizaron en un espectrofotómetro de absorción Varian Spectr A-400, perteneciente al Instituto de Geografía de la U.N.A.M., utilizando una mezcla de acetileno- $\text{NO}_2$  en proporción 2:1 para producir la flama oxidante necesaria.

La conductividad eléctrica de las diferentes disoluciones se midió mediante un conductímetro YSI 31 del Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la U.N.A.M.

Los puntos de fusión de los compuestos se tomaron en un "Electrothermal Digital Melting Point Apparatus", perteneciente al Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la U.N.A.M.

Las mediciones de susceptibilidad magnética se llevaron a cabo en una Balanza de Susceptibilidad Magnética Johnson-Matthey, perteneciente al Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la U.N.A.M., utilizando el método de Gouy modificado.

Las determinaciones potenciométricas se realizaron en un potenciómetro ORION 960 con automuestreador, dosificador y baño de temperatura, perteneciente al "Trade Sample Laboratory of The Coca-Cola Co.". Para las determinaciones de pH se utilizó un microelectrodo combinado de vidrio.

Los análisis Termo-Gravimétricos (T.G.A.) se obtuvieron utilizando un Termoanalizador DuPont 2100, perteneciente al Instituto de Investigación de Materiales de la U.N.A.M.

### III.A. METODO ANALITICO

Dado que los compuestos utilizados y obtenidos en este trabajo son estables al aire, todas las manipulaciones se llevaron a cabo en sistemas abiertos a la atmósfera. Todos los disolventes usados, así como los reactivos fueron de grado analítico.

El desarrollo del método analítico está basado en el principio de desplazamiento del equilibrio de disociación del fluoruro de calcio (fluorita), insoluble, mediante la interacción de la fluorita con otras especies presentes en la disolución. Las especies que favorecen la disolución pueden ser cationes metálicos o no metálicos, o ligantes, tanto aniónicos como moléculas neutras, que puedan producir equilibrios colaterales sobre las especies que intervienen en la reacción principal.

#### Reacción principal:



#### Equilibrios colaterales:

sobre el calcio:



sobre el flúor:



Se realizó una búsqueda exhaustiva para encontrar aquellas especies que pudieran cubrir las necesidades del problema de la mejor manera. Debido a las condiciones del problema, se requería que, desde el punto de vista químico, dichas especies presentarían las siguientes características:

- √ Formación de compuestos solubles en agua.
- √ Formación de compuestos de coordinación, ya sea con el calcio o con el flúor, con altas constantes de formación ( $K_f > 10^6$ ) y/o con productos de solubilidad más pequeños que aquel que presenta el fluoruro de calcio ( $K_s < 10^{-10}$ ).

Adicionalmente a lo anterior, sería conveniente emplear reactivos de bajo costo.

### III.A.1. ESTUDIOS DE ESPECIACION

Los cálculos teóricos que se efectuaron, pretendían encontrar las condiciones óptimas en las que la fluorita podría ser disuelta con un mayor grado de cuantitatividad y de manera más selectiva, es decir, en el caso de que se formaran varias especies, se pretendía encontrar aquellas condiciones en las que se obtuviera una especie en proporción mayor al 99.9% con respecto a las demás.

Para llevar a cabo los cálculos correspondientes a los diversos equilibrios que se llevan a cabo en disolución a partir de las especies procedentes de la reacción principal, y de éstos realizar la construcción de diferentes diagramas de predominio de especies para distintas condiciones de trabajo, se utilizó el programa "Quattro Pro™ de Borland" y el programa SPE elaborado por Arthur E. Martell y Ramunas J. Montekaitis en la Universidad de Texas A & M.

#### III.A.1.a) FLUOR Y LOS EQUILIBRIOS QUE LO INVOLUCRAN

En lo que se refiere al flúor, debido a que en la reacción principal se encuentra como un anión es obvio pensar que en todos aquellos equilibrios colaterales que lo involucren, se encontrará formando parte de diversos compuestos en los que se una a cationes tanto metálicos como no metálicos.

En el presente trabajo, se analizaron las reacciones ácido/base y de formación de compuestos de coordinación con aluminio y flúor como equilibrios colaterales; para ello, se construyeron diversos diagramas de predominio de especies.

El primer equilibrio colateral sobre la reacción principal que consideraremos será el de la formación del ácido fluorhídrico ( $pK_a = 2.92$ ,  $25^\circ\text{C}$ ), ya que éste es un ácido de fuerza media que es susceptible a formarse por el simple hecho de tener iones fluoruro en medio acuoso, dado que el agua puede por sí misma presentar reacciones ácido/base con diversas especies.

El segundo equilibrio colateral sobre la reacción principal será el de la formación de las diferentes especies aluminio-fluoradas (ver betas de formación en la tabla # 3.1). Las especies aluminio-fluoradas son la parte fundamental en el desplazamiento del equilibrio principal hacia los productos.

TABLA 3.1. CONSTANTES DE FORMACION DE COMPLEJOS ALUMINO FLUORADOS.

Especie Fluorada ( $[MF_n]$ )	Constante de formación, disociación ( $\beta$ , $pK_a$ ) <sup>(49)</sup>
AlF	6.43
AlF <sub>2</sub>	11.63
AlF <sub>3</sub>	15.50
AlF <sub>4</sub>	18.30
AlF <sub>5</sub>	19.40
AlF <sub>6</sub>	19.80
HF	2.92

NOTA: En la tabla se omiten las cargas de las especies por simplicidad.

Los equilibrios en los que interviene el flúor, tanto el principal como los dos equilibrios colaterales son los siguientes:

**Equilibrio principal:**



**Equilibrios colaterales:**

ácido/base:



de complejación:



En este punto es conveniente mencionar que ya que el aluminio es un catión sumamente ácido en medio acuoso, y por tanto tiende a reaccionar fácilmente con el agua formando diversos hidróxidos, se pensó que era conveniente hacer los cálculos para la construcción de un tercer diagrama (auxiliar), con el objeto de poder hacer los cálculos de la constante condicional de la reacción principal.

A continuación se muestra una tabla que proporciona las constantes de formación de los complejos hidroxilo (solubles) de aluminio y el  $pK_s$  del complejo hidroxilo (insoluble) de aluminio.

TABLA 3.2. CONSTANTES DE FORMACION DE COMPLEJOS HIDROXO DE ALUMINIO.

Especie ( $[M(OH)_n]$ )	Constante de formación, solubilidad ( $\beta$ , $pK_s$ ) <sup>(49)</sup>
Al(OH)	8.48
Al(OH) <sub>2</sub>	17.60
Al(OH) <sub>3</sub>	25.70
Al(OH) <sub>4</sub>	31.53
Al(OH) <sub>3</sub> (s)	32.34

NOTA: En la tabla se omiten las cargas de las especies por simplicidad.

### III.A.1.b) CALCIO Y LOS EQUILIBRIOS QUE LO INVOLUCRAN

Al igual que el flúor, el calcio puede estar involucrado en diferentes tipos de equilibrios colaterales a la reacción principal, como son los equilibrios ácido/base (formación de compuestos hidroxilo) y los equilibrios de formación de un compuesto de coordinación con el EDTA.

De igual manera, se construyen diversos diagramas de predominio de especies a partir de los datos presentados en la siguiente tabla.

TABLA 3.3. CONSTANTES DE FORMACION DE COMPLEJOS DE CALCIO.

Especie $[CaL_n]$	Constante de formación, disociación ( $\beta$ , $pK_s$ ) <sup>(49)</sup>
Ca(OH)	1.30
CaHY	3.18
CaY	10.61
Ca(OH) <sub>2</sub>	5.10

NOTA: En la tabla se omiten las cargas de las especies por simplicidad.

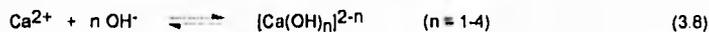
Los equilibrios en los que se encuentra involucrado el calcio, tanto el principal como los colaterales, se presentan a continuación:

**Equilibrio principal:**

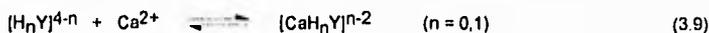


**Equilibrios colaterales:**

ácido/base:



de complejación:



### III.A.1.c) OBTENCION DE LOS DIAGRAMAS DE PREDOMINIO DE ESPECIES

En la presente sección se detalla la metodología que se empleó en la determinación de los diagramas de predominio de especies de los diferentes sistemas mencionados anteriormente.

Los datos requeridos para la elaboración de los diagramas de predominio de especies son:

1. Las especies formadas, y sus constantes de formación, disociación o productos de solubilidad

2. Las concentraciones en las que se encuentran cada una de las especies en condiciones específicas, tales como pH, temperatura y fuerza iónica, para ciertas concentraciones analíticas totales de ligante y metal.

Sea  $n_k$  el número de constantes de formación  $\beta_j$  de los cuales  $n$  se van a determinar y  $n_{ebm}$  el número de reactivos involucrados. Para cada reactivo existirá una ecuación de balance de masa del tipo

$$T_i = C_i + \sum_j q_{ji} C'_j \quad (3.10)$$

donde

$T_i$  la concentración analítica total del reactivo "i",

$C_i$  la concentración del reactivo "i" en forma libre (no complejoado)

$q_{ji}$  son los índices de los coeficientes estequiométricos de la reacción bajo estudio, y

$C'_j$  la concentración del complejo "j", obtenida a partir de la ecuación 3.11

$$C'_j = \beta_j \prod_i C_i^{q_{ji}} \quad (3.11)$$

donde

$\beta_j$  es la constante de formación de la especie "j",

$C_i$  es la concentración de la especie "i" y,

$q_{ji}$  son los índices de los coeficientes estequiométricos de la reacción bajo estudio

De acuerdo con lo anterior, los balances de materia necesarios son:

- Un balance de materia para el flúor,
- Un balance de materia para el calcio,
- Un balance de materia para el aluminio,
- Un balance de materia para el EDTA, y
- Un balance de materia para OH.

Tales balances se expresan de la siguiente manera <sup>4</sup>

- a)  $[F]_t = [F] + [AlF] + [AlF_2] + [AlF_3] + [AlF_4] + [AlF_5] + [AlF_6] + [HF]$   
 b)  $[Ca]_t = [Ca] + [Ca(OH)] + [CaHY] + [CaY]$   
 c)  $[Al]_t = [Al] + [Al(OH)] + [Al(OH)_2] + [Al(OH)_3] + [Al(OH)_4] + [AlF] + [AlF_2] + [AlF_3] + [AlF_4] + [AlF_5] + [AlF_6]$   
 d)  $[Y]_t = [Y] + [HY] + [H_2Y] + [H_3Y] + [H_4Y] + [CaHY] + [CaY]$   
 e)  $[OH] = [H]/K_w$

Ahora bien, una vez que se incluyen las constantes de formación en los balances de materia anteriores, estos quedan como sigue

- a')  $[F]_t = [F] + \beta_{F1}[Al][F] + \beta_{F2}[Al][F]^2 + \beta_{F3}[Al][F]^3 + \beta_{F4}[Al][F]^4 + \beta_{F5}[Al][F]^5 + \beta_{F6}[Al][F]^6 + [H][F]/K_{aHF}$   
 b')  $[Ca]_t = [Ca] + \beta_{Ca1}[Ca][OH] + \beta_{HY}[Ca][H][Y]/K_{aY1} + \beta_Y[Ca][Y]$   
 c')  $[Al]_t = [Al] + \beta_{F1}[Al][F] + \beta_{F2}[Al][F]^2 + \beta_{F3}[Al][F]^3 + \beta_{F4}[Al][F]^4 + \beta_{F5}[Al][F]^5 + \beta_{F6}[Al][F]^6 + \beta_{Al1}[Al][OH] + \beta_{Al2}[Al][OH]^2 + \beta_{Al3}[Al][OH]^3 + \beta_{Al4}[Al][OH]^4$   
 d')  $[Y]_t = [Y] + [H][Y]/K_{aY1} + [H]^2[Y]/K_{aY2} + [H]^3[Y]/K_{aY3} + [H]^4[Y]/K_{aY4} + \beta_{HY}[Ca][H][Y]/K_{aY1} + \beta_Y[Ca][Y]$   
 e')  $[OH] = [H]/K_w \quad (K_w = 10^{-13.80}, \text{ a } 25^\circ\text{C})$

Al despejar las concentraciones de los iones metálicos en las ecuaciones b' y c' y del ligante {Y} en la ecuación d' se obtienen las siguientes ecuaciones

- b'')  $[Ca]_t = [Ca]\{1 + \beta_{Ca1}[OH] + \beta_{HY}[H][Y]/K_{aY1} + \beta_Y[Y]\} = [Ca]_{aCa}$   
 c'')  $[Al]_t = [Al]\{1 + \beta_{F1}[F] + \beta_{F2}[F]^2 + \beta_{F3}[F]^3 + \beta_{F4}[F]^4 + \beta_{F5}[F]^5 + \beta_{F6}[F]^6 + \beta_{Al1}[OH] + \beta_{Al2}[OH]^2 + \beta_{Al3}[OH]^3 + \beta_{Al4}[OH]^4\} = [Al]_{aAl}$   
 d'')  $[Y]_t = [Y]\{1 + [H]/K_{aY1} + [H]^2/K_{aY2} + [H]^3/K_{aY3} + [H]^4/K_{aY4} + \beta_{HY}[Ca][H]/K_{aY1} + \beta_Y[Ca]\} = [Y]_{aY}$

<sup>4</sup> Por simplicidad se omiten las cargas de las especies involucradas dentro de las ecuaciones de balance de materia

Por definición, la fracción molar ( $\Phi_i$ ) de cada especie en un momento dado es igual a la concentración de la especie entre la concentración total del reactivo, es decir

$$\Phi_i = \frac{C_i}{C_T} \quad (3.12)$$

En el caso particular en que se halle presente un sólido, la concentración de las especies que se derivan de él, se encuentran determinadas por el respectivo  $K_S$

En las ecuaciones anteriores los valores de las constantes de formación y pKa involucrados en ellas son constantes aparentes o estequiométricas, pues toman en cuenta las concentraciones de las especies involucradas en ellas y están evaluadas para una fuerza iónica 0.1 M y una temperatura de 25°C, condiciones en las que se trabajó. La ecuación con que se puede hacer la corrección de las constantes tomando en cuenta las actividades de las especies involucradas para fuerzas iónicas que se encuentran en el intervalo de 0.1 a 0.01 M es la siguiente

$$a_j = c_j f_j \quad (3.13)$$

donde

$f_j$  calculada con la ecuación extendida de Debye-Hückel, la cual es comúnmente escrita como:

$$-\log f_j = A z_j^2 I^{1/2} / (1 + I^{1/2}) - 0.1 z_j^2 I \quad (3.14)$$

donde

$A = 0.5115$  a 25°C

la fuerza iónica  $I$  se calcula como

$$I = 1/2 \sum (c_j z_j^2) \quad (3.15)$$

### III.A.2. DISOLUCION DE FLUORITA.

A partir de los diagramas de predominio que se construyeron en las secciones anteriores, se encuentran las condiciones óptimas para el desarrollo de método analítico.

De acuerdo con los diagramas logarítmicos desarrollados, las concentraciones mínimas de aluminio y EDTA que se requieren para llevar a cabo la disolución de la fluorita ( $1 \times 10^{-6}$  M) son:<sup>5</sup>

Concentración total de aluminio igual a  $1 \times 10^{-3}$  M (pH = 0 - 4.6).

Concentración total de EDTA igual a  $1 \times 10^{-3}$  M (pH = 7.0 - 14).

Los experimentos que se realizaron para corroborar lo encontrado mediante los cálculos anteriores se describen a continuación.

Se prepararon disoluciones de EDTA en diferentes concentraciones ( $10^{-3}$  - 1 M), a partir de la sal disódica de EDTA. Para cada experimento se pesaron aproximadamente 0.05 g. de fluorita (0.625 mmol) y se colocaron en un vaso de precipitados de 50 mL, se le agregaron 25 mL de las soluciones de EDTA. El vaso se colocó sobre un agitador magnético con parrilla de calentamiento y se puso bajo agitación y/o calentamiento durante 45 min.

Los experimentos realizados para desplazar el equilibrio de disociación de la fluorita mediante los equilibrios colaterales de formación de los complejos aluminio-fluorados o de formación del ácido fluorhídrico, se realizaron de la manera siguiente:

Se prepararon disoluciones de diferentes sales de aluminio (nitratos y sulfatos) en diferentes concentraciones ( $10^{-3}$  - 1 M); así como disoluciones de ácido clorhídrico ( $10^{-3}$  - 3 M). Para cada experimento se pesaron aproximadamente 0.05 gr de fluorita (0.625 mmoles) y se colocaron en un vaso de precipitados de 50 mL, se le agregaron 25 mL de una de las soluciones preparadas ya sea de aluminio o de ácido clorhídrico. El vaso se colocó sobre un agitador magnético con parrilla de calentamiento y se puso bajo agitación y/o calentamiento durante 45 min.

### III.A.3. LINEALIDAD

Se hicieron una serie de experimentos para encontrar el límite de detección de aluminio mediante la reacción del aluminio con la morina, su comportamiento lineal (seguimiento de la ley de Lambert-Beer) en un intervalo dado de concentraciones de aluminio y su

<sup>5</sup> Hay que hacer notar que a valores de pH menores de 0.6, la fluorita se disuelve por la formación del ácido fluorhídrico, principalmente si se desfiló el ácido formado.

estabilidad en disolución acuosa, antes de usar la especie Al-Morina como indicador para la determinación de fluoruros.

El primer paso fue determinar el perfil del espectro electrónico de la especie formada en la zona UV-Visible del espectro electromagnético. Se preparó una disolución de aluminio de concentración aproximada a  $1 \times 10^{-2}$  M ( $1.6 \times 10^{-2}$  M), a 10 mL de esta solución se adicionaron 0.64 mL de disolución etanólica de morina 0.4963 M. La solución así preparada resultó tener una absorbancia tan grande, que no se pudo realizar la medición de la misma de manera confiable, por lo que se tuvo que realizar una dilución hasta una concentración de  $4.8 \times 10^{-7}$  M. Se midió la absorbancia de esta última disolución en el intervalo de 190 - 850 nm, usándose agua destilada como blanco. Se obtuvieron los siguientes espectros:

Por otra parte se determinó el espectro de absorción de la morina, en el mismo intervalo de longitudes de onda, para ello, se tomó una muestra de una disolución  $1.985 \times 10^{-4}$  M.

La determinación del comportamiento lineal de la especie formada entre el aluminio y la morina, se realizó a la longitud de onda de 408 nm, ya que en ella el compuesto presenta un máximo de absorción, mientras que la morina prácticamente no presenta ninguna absorción de la luz en esa región (ver tabla 2.5).

Se prepararon soluciones de Al-Morina utilizando  $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ , en las que la concentración de aluminio se varió desde  $10^{-12}$  a  $10^{-5}$  M, agregando en cada caso cantidades suficientes de morina para formar el compuesto estequiométrico (ver determinación de la estequiometría de los compuestos).

La absorbancia de las soluciones se midió en un espectrofotómetro a la longitud anteriormente descrita (408 nm).

Se realizó un gráfico de concentración vs absorbancia, en el cual se observó al comportamiento lineal del sistema.

Como segunda etapa, se procedió a hacer la preparación de patrones de flúor con diferentes cantidades de fluoruro de potasio, de manera tal que la concentración final de fluoruros fuera menor de  $2 \times 10^{-3}$  M; en 25 mL de cada una de estas soluciones se agregaron 540 mg de nitrato de aluminio hepte hidratado o 1,080 mg de sulfato de aluminio penta hidratado, para asegurar que la concentración de aluminio fuera mucho mayor (50 veces) que la de flúor en la solución final y favorecer la formación de una sola especie aluminio-fluorada. El pH de la disolución final se tamponó a 3.75, pH en el que se encuentra el máximo de formación del complejo  $\text{AlF}$ , con una disolución amortiguadora de ácido fórmico/formiato de sodio; mientras que la fuerza iónica se ajustó con la sal de sodio del contraión de la sal de aluminio (nitrato o sulfato de sodio) en un valor de 0.1 M.

Debido a que las soluciones de las especies aluminio-fluoradas son transparentes en las regiones visible y ultravioleta del espectro electromagnético, es por ello que se pensó en la determinación indirecta de flúor mediante el desplazamiento de la morina de la esfera de coordinación del aluminio por fluoruros.

Al igual que para el sistema anterior (Al-Morina), se realizó la determinación del comportamiento lineal de este sistema para un intervalo de concentraciones de flúor y manteniendo el pH, la fuerza iónica, la temperatura y la concentración del compuesto Al-Morina constantes. Se observó que el sistema obedece la ley de Lambert-Beer en el intervalo de concentraciones de flúor que va de  $8.0 \times 10^{-11}$  a  $8.0 \times 10^{-7}$  M. Los resultados obtenidos se presentan a continuación.

Se prepararon disoluciones patrón de flúor con diferentes cantidades de fluoruro de potasio, de manera que la concentración total de flúor fuera menor a  $10^{-3}$  M. A estas soluciones se les agregaron 0.00149 g ( $3.98 \times 10^{-3}$  mmoles) de nitrato de aluminio, 0.00265 g ( $3.98 \times 10^{-3}$  mmoles) de sulfato de aluminio. El pH de la disolución final se tamponaba a pH de 3.75 mediante una disolución amortiguadora de ácido fórmico/formiato de sodio; mientras que la fuerza iónica se ajustaba con la sal de sodio del contraión de la sal de aluminio en un valor de 0.1 M. A las soluciones obtenidas se les adicionó 0.1 mL de una disolución etanólica de morina  $7.96 \times 10^{-2}$  M (2.4039 g. de morina en 100 mL).

Se obtuvo el espectro de absorción de 190 a 850 nm de las soluciones preparadas a una temperatura de 25°C.

#### III.A.4. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE

Se realizaron experimentos para determinar la variación de los espectros de absorción de la morina y de los compuestos sintetizados en función del pH. Se prepararon disoluciones acuosas de los compuestos con concentraciones aproximadas a  $1 \times 10^{-5}$  M, así mismo, se preparó una disolución de morina con concentración aproximada a  $1 \times 10^{-3}$  M. Se obtuvo el espectro de absorción de las soluciones entre 190 y 850 nm a una temperatura de a 25°C. Se utilizó en todos los casos agua como blanco. A las disoluciones que se prepararon, se les fijó el pH mediante la utilización de buffers que no reaccionaran con las especies en estudio.

A continuación se proporciona una tabla con los buffers y valores de pH en los cuales se trabajó.

TABLA 3.4. BUFFERS E INTERVALOS DE pH DE TAMPONAMIENTO.

Buffer.	pH de trabajo.
Ac. Maléico	2.00 ( $pK_{a1}$ )
Ac. Cloroacético	2.88
Ac. Málico	3.36 ( $pK_{a1}$ )
Ac. Láctico	3.86
Ac. Acético	4.76
Ac. Málico	5.13 ( $pK_{a2}$ )

2,4,6-Triclorofenol	6.03
Ac. Maléico	6.28 (pKa <sub>2</sub> )
Trietanolamina <sup>6</sup>	7.76
Dietanolamina <sup>6</sup>	8.88
Hidroxiprolina <sup>6</sup>	9.66
Piridina	11.12
Ac. Fosfórico	12.33 (pKa <sub>3</sub> )

NOTA: Los Buffers se usaron a una concentración de 0.01 M, I = 0.1 M (NaNO<sub>3</sub>) y T = 25°C.

### III.B. ESTUDIO DE LAS ESPECIES $[Al(MORINA)_x]X_n$

En esta sección se detallan los montajes experimentales que se realizaron para el estudio de las especies formadas entre aluminio y morina. La primera parte incluye las determinaciones de:

La estequiometría de los compuestos, valores de los pKa's de la Morina y las constantes de estabilidad de los diferentes compuestos. Estos estudios se llevaron a cabo en disolución; las dos técnicas que se utilizan para estos estudios son espectroscopía UV-Vis. y potenciometría ácido/base.

En la segunda parte se detallan los estudios en los que se utilizaron muestras sólidas de los compuestos una vez que fueron aislados.

#### III.B.1. ESTUDIOS EN DISOLUCIÓN

Los estudios que se realizaron en disolución son básicamente los que se relacionan con la obtención de información acerca de la estabilidad y estequiometría de los compuestos obtenidos, así como la obtención de información acerca del comportamiento ácido/base del ligante utilizado. Para que el seguimiento de este trabajo sea más sencillo, en esta parte se explican los detalles experimentales para el estudio ácido/base del ligante, después se detalla lo relacionado con la obtención de la estequiometría de los compuestos y por último, se explica lo relacionado con la obtención de las constantes de estabilidad de los compuestos obtenidos.

<sup>6</sup>Debido a que el aluminio reacciona con estos compuestos, se utilizó una disolución de NaOH 1 M para fijar el pH de las disoluciones de los compuestos de aluminio en un valor aproximado al valor de pH que se obtiene con el buffer

### III.B.1.a) DETERMINACION DE LOS pKa's DE LA MORINA

Para la determinación de los valores de pKa de la morina, se efectuaron diversos experimentos potenciométricos, cuyos resultados se introdujeron al programa "PKAS" elaborado por Arthur E. Martell y Ramunas J. Montekaitis de la Universidad de Texas A & M.

Se preparó una disolución de morina pesando 1.5553 g de morina que se disolvió en 1.0 mL de etanol y se llevó a un volumen de 100 mL con agua destilada (0.0515 M). De esta disolución se tomó una alícuota de 10 mL y se aloró el volumen a 100 mL con agua destilada ( $5.15 \times 10^{-3}$  M).

Se tomaron tres alícuotas de 10 mL y se colocaron en caldas a temperatura controlada en el automuestreador del potenciómetro. Se les agregaron 5 mL de disolución de nitrato de sodio 1.0 M para fijar la fuerza iónica y cantidad suficiente de agua para ajustar el volumen a 50 mL.

Las muestras se titularon con NaOH (0.04858 M, concentración obtenida a partir de estándar primario de biftalato de potasio), manteniendo la temperatura (25°C) y la agitación constantes durante todos los experimentos. La adición de NaOH se realizó con el dosificador del equipo, todas las adiciones fueron de 0.053 mL.

Los datos obtenidos se introdujeron al programa "PKAS" para obtener los valores de pKa del ligante.

### III.B.1.b) DETERMINACION DEL NUMERO DE COMPUESTOS FORMADOS Y SU ESTEQUIOMETRIA

Se determinó el número de compuestos formados en disolución y su estequiometría mediante dos métodos espectrofotométricos diferentes. Debido a que los compuestos estudiados presentaban un máximo de absorción en 408 nm, se seleccionó esta longitud de onda para el trabajo experimental.

#### III.B.1.b.1) METODO DE "JOB"

Se prepararon diversas soluciones que contenían cantidades variables de morina y aluminio, sin embargo, el número total de mmoles del sistema se mantuvo constante. A continuación se proporciona una tabla de las cantidades que se utilizaron en cada caso para los diferentes reactivos. Las lecturas de absorbancia se realizaron en un espectrofotómetro en celdas de cuarzo, manteniendo la temperatura constante a 25°C.

TABLA 3.5. METODO DE JOB

Tubo #	Morina (mL) $6.558 \times 10^{-5}$ M	Aluminio (mL) $5.869 \times 10^{-5}$ M	NaNO <sub>3</sub> (mL) 1.0 M	HB/B (mL) 0.1 M	Agua
1	0.0	1.4	2.4	2.5	18.7
2	0.1	1.3	2.4	2.5	18.7
3	0.2	1.2	2.4	2.5	18.7
4	0.3	1.1	2.4	2.5	18.7
5	0.4	1.0	2.4	2.5	18.7
6	0.5	0.9	2.4	2.5	18.7
7	0.8	0.8	2.4	2.5	18.7
8	0.7	0.7	2.4	2.5	18.7
9	0.8	0.6	2.4	2.5	18.7
10	0.9	0.5	2.4	2.5	18.7
11	1.0	0.4	2.4	2.5	18.7
12	1.1	0.3	2.4	2.5	18.7
13	1.2	0.2	2.4	2.5	18.7
14	1.3	0.1	2.4	2.5	18.7
15	1.4	0.0	2.4	2.5	18.7

NOTA. HB/B = Ac. Fórmico / Formiato de Sodio

## III.B.1.b.2) METODO DE LAS RELACIONES MOLARES

Se prepararon diversas soluciones que contenían cantidades variables de morina o de aluminio, sin embargo, el número de mmoles de uno de los reactivos se mantuvo constante. A continuación se proporciona una tabla de las cantidades que se utilizaron en cada caso para los diferentes reactivos. Las lecturas de absorbancia se realizaron en un espectrofotómetro en celdas de cuarzo, manteniendo la temperatura constante a 25°C

TABLA 3.6. METODO DE LAS RELACIONES MOLARES (Aluminio = CTE.)

Tubo #	Morina (mL) $6.558 \times 10^{-5}$ M	Aluminio (mL) $5.869 \times 10^{-5}$ M	NaNO <sub>3</sub> (mL) 1.0 M	HB/B (mL) 0.1 M	Agua
1	0.0	0.5	2.4	2.5	19.8
2	0.1	0.5	2.4	2.5	19.5
3	0.2	0.5	2.4	2.5	19.4
4	0.3	0.5	2.4	2.5	19.3
5	0.4	0.5	2.4	2.5	19.2

6	0.5	0.5	2.4	2.5	19.1
7	0.6	0.5	2.4	2.5	19.0
8	0.7	0.5	2.4	2.5	18.9
9	0.8	0.5	2.4	2.5	18.8
10	0.9	0.5	2.4	2.5	18.7
11	1.0	0.5	2.4	2.5	18.6
12	1.1	0.5	2.4	2.5	18.5
13	1.2	0.5	2.4	2.5	18.4
14	1.3	0.5	2.4	2.5	18.3
15	1.4	0.5	2.4	2.5	18.2

NOTA HB/B = Ac Fórmico / Formato de Sodio

TABLA 3.7. METODO DE LAS RELACIONES MDLARES (Morina = CTE.)

Tubo #	Morina (mL) $6.559 \times 10^{-5} \text{ M}$	Aluminio (mL) $6.869 \times 10^{-5} \text{ M}$	NaNO <sub>3</sub> (mL) 1.0 M	HB/B (mL) 0.1 M	Agua
1	0.5	0.0	2.4	2.5	19.6
2	0.5	0.1	2.4	2.5	19.5
3	0.5	0.2	2.4	2.5	19.4
4	0.5	0.3	2.4	2.5	19.3
5	0.5	0.4	2.4	2.5	19.2
6	0.5	0.5	2.4	2.5	19.1
7	0.5	0.6	2.4	2.5	19.0
8	0.5	0.7	2.4	2.5	18.9
9	0.5	0.8	2.4	2.5	18.8
10	0.5	0.9	2.4	2.5	18.7
11	0.5	1.0	2.4	2.5	18.6
12	0.5	1.1	2.4	2.5	18.5
13	0.5	1.2	2.4	2.5	18.4
14	0.5	1.3	2.4	2.5	18.3
15	0.5	1.4	2.4	2.5	18.2

NOTA HB/B = Ac Fórmico / Formato de Sodio

### III.B.1.e) DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD

Para la determinación de las constantes de estabilidad se utilizaron dos técnicas distintas, la primera de ellas es espectrofotométrica y la segunda es potenciométrica.

#### III.B.1.e.1) MEDIANTE ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE

Para la obtención de las constantes de formación de los compuestos mediante espectroscopia UV-Vis, se utilizan los datos obtenidos en los experimentos para la obtención de la estequiometría de los compuestos.

#### III.B.1.e.2) MEDIANTE POTENCIOMETRIA

Para la obtención de las constantes de formación de los compuestos mediante potenciometría, se preparó una disolución de morina pesando 1.5553 g. de morina que se disolvió en 1.0 mL de etanol y se llevó a un volumen de 100 mL con agua destilada (0.0515 M). De esta disolución se tomó una alícuota de 10 mL y se aforó el volumen a 100 mL con agua destilada ( $5.15 \times 10^{-3}$  M).

Se tomaron tres alícuotas de 10 mL y se colocaron en celdas a temperatura controlada en el automuestreador del potenciómetro. Se les agregaron 5 mL de disolución de nitrato de sodio 1.0 M para fijar la fuerza iónica, 10 mL de solución  $2.575 \times 10^{-3}$  M de nitrato de aluminio<sup>7</sup> y cantidad suficiente de agua para ajustar el volumen a 50 mL.

Las muestras se titularon con NaOH (0.04856 M, concentración obtenida a partir de estándar primario de biftalato de potasio), manteniendo la temperatura (25°C) y la agitación constantes durante todos los experimentos. La adición de NaOH se realizó con el dosificador del equipo, todas las adiciones fueron de 0.053 mL.

Se realizaron los cálculos necesarios para obtener los valores de las constantes de formación de los compuestos.

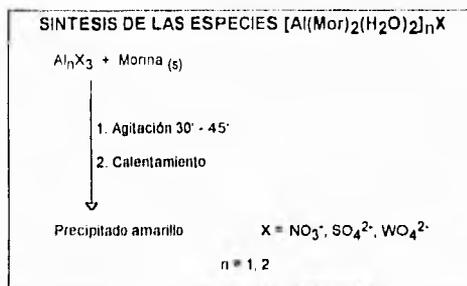
<sup>7</sup> Experimentos similares se realizaron utilizando una solución  $2.685 \times 10^{-3}$  de Sulfato de Aluminio.

### III.B.2. ESTUDIOS EN ESTADO SOLIDO

En esta sección se hace una descripción de los experimentos que se llevaron a cabo con los compuestos aislados. Se comienza con la descripción de las rutas de síntesis, para seguir con los análisis que sirvieron para caracterizar a los compuestos en la medida de lo posible. Dentro de los análisis que se realizaron, algunos emplean a los compuestos en estado sólido y algunos otros se realizan con soluciones de los compuestos.

#### III.B.2.a) SINTESIS DE LOS COMPUESTOS

A continuación se muestra el esquema de las rutas de síntesis de los compuestos en estudio.



#### III.B.2.b) CARACTERIZACION

En la caracterización de los compuestos se emplearon la mayoría de las técnicas comunes para ello, a excepción de difracción de rayos-X, debido a que no se pudieron crecer cristales de los compuestos.

#### III.B.2.b.1) SOLUBILIDAD

La solubilidad de los diferentes compuestos se probó adicionando 1.0 mL de disolvente a 25 mg de compuesto, se realizó la prueba con distintos disolventes, los cuales son:

Agua, Metanol, Etanol, Acetona, DMSO, THF, Cloroformo, Hexano, ac. tricloroacético al 5% en agua, Acetonitrilo, Éter y NaOH al 5% en agua

### III.B.2.b.2) ANALISIS ELEMENTAL

Los análisis elementales de C, H, N y S de los compuestos se realizaron en el "University College, en Londres". los contenidos metálicos (de aluminio y tungsteno) en los compuestos se determinaron mediante absorción atómica, el contenido de oxígeno en los compuestos se determinó por diferencia al 100%

### III.B.2.b.4) CONDUCTIVIDAD ELECTRICA

Se prepararon soluciones de los compuestos, pesando 0.03645 g de  $[\text{Al}(\text{Mor})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$ , 0.07150 g de  $[\text{Al}(\text{Mor})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{SO}_4$  y 0.07900 g de  $[\text{Al}(\text{Mor})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y disolviendo la muestra en 50 mL, de manera que las soluciones tuvieran concentraciones aproximadamente  $10^{-3}$  M. Adicionalmente se prepararon soluciones estándar de sales de los tipos 1:1 (NaCl), 1:2 ( $\text{BaCl}_2$ ), 1:3 ( $\text{AlCl}_3$ ), 2:1 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), 3:1 ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ), y 2:3 ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ); en concentración  $1 \times 10^{-3}$  M.

A cada una de las soluciones se les midió la conductividad eléctrica que presentaban

### III.B.2.b.5) MOMENTOS MAGNETICOS

Los valores de susceptibilidad magnética se obtienen mediante el método de Gouy modificado; el cálculo de los momentos magnéticos se determina de la siguiente manera:

A partir del valor de susceptibilidad magnética obtenido directamente de la balanza, se calcula la susceptibilidad por masa,  $X_g$ , mediante la fórmula

$$X_g = \frac{c(R - R_0)}{10^6 m} \quad (3.16)$$

donde

- c Constante de calibración de la balanza
- l Longitud de la muestra en el tubo (cm)
- R Lectura de la balanza para el tubo con la muestra
- R<sub>0</sub> Lectura de la balanza para el tubo sin la muestra
- m Masa de la muestra

La susceptibilidad molar, X<sub>m</sub>, que es la susceptibilidad por masa multiplicada por el peso molecular

$$X_m = X_g \cdot P.M. \quad (3.17)$$

Después se obtiene la susceptibilidad atómica, X<sub>a</sub>, calculando previamente la contribución diamagnética del compuesto, la cual es la suma de las contribuciones diamagnéticas de los elementos constituyentes del mismo, mediante el uso de las tablas de Pascal.

$$X_a = X_m + \text{contribución diamagnética} \quad (3.18)$$

Finalmente, el momento magnético efectivo se calcula mediante la siguiente fórmula

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828[X_a T]^{1/2} \quad (3.19)$$

donde

- T Temperatura (K)
- μ<sub>eff</sub> Momento magnético efectivo (MB)

#### III.B.2.h.6) ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE

Se prepararon soluciones de los compuestos con concentraciones aproximadas a  $1 \times 10^{-5}$  M y a cada una de ellas se les sacó un espectro de absorción en el intervalo de 190 a 850 nm. En cada uno de los casos se le determinó el coeficiente de absortividad molar (ε), y se comparó con aquel de la morina.

**III.B.2.b.7) INFRARROJO**

Se prepararon pastillas de KBr/compuesto y se sacaron los espectros de IR en el intervalo de 4,000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

**III.B.2.b.8) RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR**

Se realizaron diversos estudios de RMN con los compuestos y con el ligante. Para cada uno de los casos se realizaron soluciones lo más concentradas que fuera posible. Los estudios que se realizaron para todas las muestras fueron RMN- $^1\text{H}$  y RMN- $^{13}\text{C}$ , a los compuestos aislados se les sacó un espectro de RMN- $^{27}\text{Al}$  y al ligante se le sacó un espectro bidimensional  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ .

**III.B.2.b.9) ANALISIS TERMOGRAVIMETRICOS**

Para los estudio de análisis termo gravimétrico (TGA) se mandaron muestras de los compuestos y del ligante al Instituto de Investigaciones en Materiales, donde fueron realizados los experimentos.

## **CAPITULO IV CONCLUSIONES**

---

### **METODO ANALITICO**

1. Se encontró que es posible realizar la disolución de la fluorita mediante la reacción de complejación del ión aluminio con el ión fluoruro a pH's ligeramente ácidos, así como mediante la reacción del ión EDTA con el ión calcio a pH's básicos, ambas reacciones en condiciones normales de presión y temperatura.
2. Las soluciones del ión complejo Al-Morina, presentan un comportamiento lineal en un amplio intervalo de concentraciones ( $10^{-10}$  -  $10^{-6}$  M), utilizando un método espectrofotométrico para realizar estas mediciones; este hecho nos permite aseverar que a las condiciones en las que se realizaron los experimentos en este trabajo, esta reacción puede ser usada como un método cuantitativo para realizar determinaciones del contenido de aluminio desde partes por millón hasta partes por billón, resultado coincidente con lo reportado por White.<sup>(83)</sup>
3. Las soluciones del ión complejo Al-Morina-F, presentan un comportamiento lineal en un amplio intervalo de concentraciones ( $10^{-11}$  -  $10^{-7}$  M), utilizando un método espectrofotométrico para realizar estas mediciones; por lo que esta reacción resulta ser un método adecuado para determinar contenido de flúor como fluoruros en muestras en partes por billón.
4. Por lo expuesto anteriormente, es muy posible que el método analítico desarrollado en este trabajo sea un método factible de ser aplicado para determinar el contenido de flúor en suelos (derivado de fluorita principalmente).

### **ESTUDIO DE LAS ESPECIES $[Al(Mor)_2(H_2O)_2]_xY_n$**

1. Se realizó la determinación de los valores de los pKa's de la morina mediante dos métodos diferentes (potenciométrico y espectrofotométrico). Los estudios realizados en disolución acuosa permitieron encontrar los valores de tres de los cinco pKa's posibles de la morina; dichos pKa's coinciden aproximadamente con los valores teóricos esperados, según se muestra en la tabla siguiente.

TABLA 4.1. VALORES DE pKa's DE LA MORINA.

pKa	Teórico	Espectrofotométrico	Potenciométrico	Reportado en la literatura <sup>(29,41)</sup>
pKa1	10.99			13.00
pKa2	10.72			9.00
pKa3	10.44		10.33	7.00
pKa4	9.63	(9.7) <sup>6</sup>	9.86	8.74 4.80
pKa5	7.51	(7.8) <sup>6</sup>	7.83	5.30 - 1.00

como se puede observar, los valores encontrados experimentalmente difieren ampliamente respecto a los valores reportados en la literatura, creemos que las diferencias encontradas se deben a dos hechos primordialmente: a) Los valores de pKa's reportados en la literatura fueron encontrados por métodos indirectos como consecuencia de otro tipo de observaciones, ya que la determinación de los mismos no era el objetivo principal de los trabajos realizados, a diferencia de lo realizado en este trabajo, y b) La mayoría de los estudios reportados fueron realizados en condiciones diferentes a las de este trabajo, ya que en ellos se estudia el comportamiento de las especies en disoluciones etanólicas y en el presente trabajo, los estudios fueron realizados en disoluciones acuosas.

2. Se estudió el comportamiento ácido/base de la morina y de los compuestos sintetizados; en estos estudios se observa que la morina presenta un comportamiento muy diferente cuando se encuentra complejada al aluminio que cuando no lo está, ya que una vez complejada, el comportamiento ácido/base de los iones complejos prácticamente no es reflejado en los espectros de absorción, a diferencia del comportamiento presentado por la morina cuando no se encuentra complejada. Este hecho probablemente es debido a que una vez complejada la morina la nube electrónica de la morina se ve afectada y provoca una protección de los grupos fenólicos, lo que provoca un desplazamiento de los valores de pKa's a pH's más básicos. Lo anterior podría ser evidenciado mediante estudios teóricos realizados por computadora utilizando programas diseñados para ello.

3. Se realizaron estudios en disolución acuosa para determinar el número de especies formadas entre el aluminio y la morina y se observó que:

- a) Se forma una única especie, en la que la relación de ligante-metal es (2:1).

<sup>6</sup> Los valores encerrados entre paréntesis son los valores de pKa que se obtienen de manera cualitativa, de acuerdo con los cambios de absorbancia observados en los espectros de absorción de la morina en función del pH.

Este hecho es reforzado mediante tres aspectos diferentes. Primero, los estudios espectrofotométricos realizados (JOB y Relaciones Molares) arrojan como resultado que se forma una especie única en disolución cuya relación ligante-metal es la indicada anteriormente, no importando la sal de aluminio de la cual se parte para la realización de los estudios.

Segundo, los resultados de los análisis elementales realizados coinciden con la estequiometría propuesta, lo cual es una evidencia significativa, ya que de tener otra estequiometría los compuestos, los resultados de los análisis elementales serían muy diferentes.

Tercero, los resultados de los estudios de conductividad eléctrica confirman los resultados de las estequiometrías propuestas para los compuestos, los cuales contienen básicamente el mismo catión (ión complejo  $[Al(Mor)_2(H_2O)_2]^+$ ).

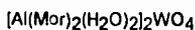
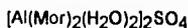
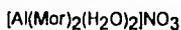
b) La constante de estabilidad promedio del compuesto formado en la reacción



es  $K_f = 4.43 \times 10^{11} \text{ L}^2\text{mol}^{-2}$ .

Todo lo anterior es un hecho significativo, ya que en los trabajos reportados en la literatura se menciona que el aluminio forma dos especies con la morina, cuyas relaciones ligante-metal son (1:1) y (3:1) respectivamente, las cuales son completamente diferentes a la relación ligante-metal encontrada en este trabajo; así como que las especies formadas entre el aluminio y la morina son mucho menos estables, ya que las magnitudes de las constantes de estabilidad reportadas en la literatura son mucho menores que las encontradas en este trabajo ( $10^6$  vs  $10^{11}$  respectivamente).

4. De acuerdo con lo observado en los espectros de RMN- $^{27}Al$ , se concluye que en los compuestos sintetizados el aluminio se encuentra con geometría octaédrica, por lo que aunado a las conclusiones anteriores, llegamos a la nueva conclusión de que la fórmula mínima de los tres compuestos sintetizados es la siguiente:



5. De los estudios termogravimétricos se deduce que la estabilidad de los compuestos a medida que se aumenta la temperatura va incrementándose en la medida en que el tamaño del catión es más semejante al del anión. Este hecho fue confirmado de alguna manera durante la síntesis de los compuestos, ya que mientras que con el ión nitrato como contraión del catión complejo Al-Morina la precipitación del compuesto era difícil, al utilizar el ión tungstato como contraión, la precipitación del compuesto era prácticamente instantánea y en abundancia.

Ya que el presente trabajo resultó ser mucho más original de los que se planteó en un principio, desde el punto de vista del uso de un metal poco utilizado para realizar síntesis de compuestos de coordinación, existen muchos aspectos laterales a los estudios realizados que por falta de tiempo no pudieron ser desarrollados. Debido a ello, como comentarios finales en este trabajo queremos hacer algunas recomendaciones al respecto, pues para nosotros resultó altamente interesante y educativo el haber realizado este trabajo y queremos compartirlo con generaciones futuras que se interesen en este campo de estudio.

Se recomienda que se continúen los trabajos iniciados para desarrollar el método de análisis de flúor en suelos, ya que por falta de tiempo este punto sólo se cubrió incipientemente y queda mucho camino por andar para terminar de desarrollar el método analítico que se pretendió crear al inicio de este trabajo.

Así mismo, se recomienda que los estudios acerca de las propiedades fisicoquímicas de los compuestos sintetizados sean terminadas, como punto de partida para ello se pueden realizar los estudios acerca del comportamiento fluorescente de los compuestos, ya que los compuestos obtenidos fluorescen en disolución acuosa y etanólica, estudios de las cinéticas de reacción de formación y descomposición de los compuestos sintetizados en solución acuosa, ya que un hecho observado es que las soluciones fluorescentes obtenidas pierden su coloración y la fluorescencia después de algún tiempo, o afinar los valores de las constantes encontradas a lo largo de los estudios realizados mediante el ajuste o perfeccionamiento de las técnicas experimentales desarrolladas en este trabajo.

Como tercera alternativa, queda por realizar el estudio completo acerca de los compuestos Al-Morina-Flúor, pues en este trabajo sólo se realizaron algunas observaciones de manera cualitativa y este tipo de estudios serían de gran importancia para el desarrollo del método analítico para la determinación del contenido de flúor en suelos del que se habló anteriormente.

Por otra parte, sería muy deseable realizar los estudios teóricos pertinentes, como una ayuda para confirmar, descartar o complementar algunas de las observaciones y conclusiones plasmadas en el presente trabajo, ya que no se contó con esta herramienta durante el desarrollo de los estudios realizados.

*El futuro tiene muchos nombres:*

*Para los débiles, lo inalcanzable.*

*Para los temerosos, lo desconocido.*

*Para los valientes, la oportunidad.*

*Victor Hugo.*

## **APENDICE A TECNICAS DE ANALISIS**

---

En este apéndice se tratan los elementos básicos de las diferentes técnicas de análisis que se usaron en el estudio de los compuestos sintetizados en el presente trabajo. La primera parte corresponde a las técnicas basadas en la interacción materia-energía radiante y posteriormente se tratan las técnicas que no se encuentran basadas en la interacción descrita.

### **NATURALEZA DE LA ENERGIA RADIANTE.**

Existen aparentemente muchas formas diferentes de energía radiante, p. ej., luz visible, ondas de radio, luz infrarroja, rayos-X, rayos- $\gamma$ . De acuerdo con el modelo ondulatorio, todos estos tipos de radiaciones pueden ser descritos mediante campos eléctricos y magnéticos oscilantes. La radiación que viaja en la dirección  $z$ , por ejemplo, consiste de un campo eléctrico y otro magnético, perpendiculares entre sí y al eje  $z$  (Ver fig. A1).

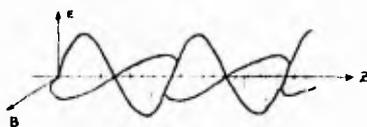


FIG A 1 Concepto Electromagnético de la Luz

Para todo tipo de radiación, la intensidad de la radiación es proporcional a la amplitud de la onda, dada por la proyección sobre los ejes  $x$  e  $y$ . En cualquier momento, la onda tiene diferentes fuerzas de los campos magnético y eléctrico en diferentes puntos a lo largo del eje  $z$ . La longitud de onda,  $\lambda$ , de la radiación es indicada en la fig. A1, y la variación en su magnitud es lo que produce las aparentes formas distintas de radiación. Si la radiación consiste de una sola longitud de onda, se le llama monocromática. La radiación

policromática puede ser separada en rayos esencialmente monocromáticos, mediante la utilización de prismas o rejillas de difracción.

La radiación consiste de paquetes de energía llamados fotones, los cuales viajan a la velocidad de la luz. Las diferentes formas de radiación tienen distintas energías.

En nuestra discusión posterior de la espectroscopía vibracional, se verá la interacción del componente eléctrico de la radiación con el sistema molecular. Esta interacción resulta en una absorción de la radiación por la molécula. Con respecto a la discusión sobre la RMN, lo que nos concierne es la interacción del componente magnético de la radiación con el sistema molecular.

## TECNICAS ESPECTROSCOPICAS

### ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE

Si un haz de luz blanca pasa a través de una celda de vidrio que ha sido llenada con un líquido, la radiación emergente es de menor potencia que la radiación que entra. La disminución en la potencia es por lo general de diferente grado para líquidos de diferentes colores. Esta pérdida se debe en parte a las reflexiones en la superficie y en parte a la difusión provocada por partículas en suspensión; sin embargo, en líquidos claros, esta pérdida de potencia de la energía radiante se debe principalmente al fenómeno de absorción de la energía por el líquido.

El color de una disolución es siempre el complemento del color absorbido, de modo tal que una disolución que absorba en la región del azul, aparecerá como amarilla; la que absorbe en el verde aparecerá como morada, etcétera.

TABLA A1. COLORES DE LA RADIACION VISIBLE.

RANGO APROXIMADO DE LONGITUD DE ONDA EN nm	COLOR	COMPLEMENTO
400 - 465	Violeta	Verde - amarillo
465 - 482	Azul	Amarillo
482 - 487	Azul verdoso	Naranja
487 - 493	Azul-verde	Rojo-naranja
493 - 498	Verde azulado	Rojo
498 - 530	Verde	Rojo-púrpura
530 - 559	Verde amarillento	Púrpura rojizo
559 - 571	Amarillo-verde	Púrpura
571 - 578	Amarillo verdoso	Violeta
578 - 580	Amarillo	Azul
580 - 587	Naranja amarillento	Azul
587 - 597	Naranja	Azul verdoso
597 - 617	Naranja rojizo	Azul-verde
617 - 780	Rojo	Azul-verde

Para el químico analítico, la importancia de las soluciones coloreadas descansa en el hecho de que la radiación absorbida es característica del material que efectúa la absorción, por lo que se puede realizar la determinación cuantitativa de un compuesto utilizando esta propiedad.

El tratamiento cuantitativo de la absorción de la energía radiante por la materia depende del principio general conocido como la Ley de Lambert-Beer, el cual dice lo siguiente:

*" Incrementos sucesivos en el número de moléculas idénticas absorbentes que se encuentran en la trayectoria de un haz de radiación monocromática, absorben fracciones iguales de la energía radiante que las atraviesa. "*

Lo anterior es válido si se considera que si un recipiente de vidrio con caras planas paralelas es atravesado por un haz de radiación monocromática, las pérdidas de energía causadas por la reflexión en las superficies y por la absorción de la radiación por el vidrio son despreciables.

En términos de cálculo, el enunciado de la Ley de Lambert-Beer puede expresarse como:

$$\frac{dP}{dn} = -kP \quad (\text{A1-1})$$

en donde  $dP$  es la potencia absorbida en el nivel  $P$  de potencia por un incremento  $dn$  del número de moléculas absorbentes;  $k$  es la constante de proporcionalidad. Al realizar la integración de la ecuación anterior obtenemos lo siguiente:

$$\ln \frac{P}{P_0} = -kN \quad (\text{A1-2})$$

En esta ecuación,  $P_0$  representa el nivel de la potencia radiante al entrar a la celda y  $N$  el número de moléculas absorbentes atravesadas en un punto donde la potencia se reduce a  $P$ , para un haz de sección transversal. Para un rayo de área transversal  $s$  en centímetros cuadrados, el miembro derecho de la ecuación anterior debe multiplicarse por  $s$ :

$$\ln \frac{P}{P_0} = -k'Ns \quad (\text{A1-3})$$

la cantidad  $Ns$  representa el número de partículas efectivas que absorben la radiación. Una medida más conveniente de esta relación puede expresarse por el producto de la concentración  $c$  y la longitud de la trayectoria  $b$ , de modo que quede:

$$\ln \frac{P}{P_0} = -k''bc \quad (\text{A1-4})$$

por conveniencia reemplazaremos a  $k''$  por la constante  $a$ , que incluye el factor de conversión de los logaritmos naturales a los comunes, quedando la ecuación (A1-4) como sigue.

$$\log \frac{P_0}{P} = A = abc \quad (\text{A1-5})$$

Nótese que la relación  $P/P_0$  se ha invertido para eliminar el signo negativo. En esta última ecuación,  $A$  es la absorbancia.

La constante  $a$  de la ecuación (A1-5) se denomina *absortividad*, y es característica de una combinación particular del soluto y el disolvente para una determinada longitud de onda. Si se desea comparar cuantitativamente la absorción de varias sustancias de peso molecular conocido, es preferible usar la absortividad molar  $\epsilon$ .

Debido a que en general los complejos organometálicos muestran una absorción selectiva en el visible o en el ultravioleta, esta propiedad es ampliamente usada para determinar tanto su composición como sus constantes de estabilidad. La estequiometría de un compuesto estable se determina por cualquiera de las dos técnicas similares siguientes: 1) el método de las razones molares, introducido por Yoe y Jones; y 2) el método de las variaciones continuas, atribuido a Job y modificado por Vosburgh y Cooper.

En el método de razones molares se miden las absorbancias para una serie de soluciones que contienen cantidades variables de un constituyente con una cantidad constante de otro. La gráfica de la absorbancia se prepara en función de la relación de las moles de ambos constituyentes. Se espera que la gráfica sea una línea recta que vaya desde el origen hasta el punto en donde están presentes cantidades equivalentes de los constituyentes. La curva se vuelve horizontal cuando se usa toda la cantidad de un constituyente y la adición de mayor cantidad del otro constituyente ya no puede producir más complejo absorbente. Si el constituyente que está en exceso absorbe a la misma longitud de onda, después del punto de equivalencia, la curva mostrará una pendiente positiva pero de una magnitud diferente a la que tenía antes del punto de equivalencia.

El método de las variaciones continuas requiere de una serie de disoluciones de concentración variable de los dos constituyentes, pero cuya suma permanezca constante. La diferencia entre la absorbancia medida y la absorbancia calculada para los constituyentes mixtos, suponiendo que no haya interacción entre ellos, se grafica contra la fracción mol. La curva resultante muestra un máximo (o un mínimo) en la fracción mol correspondiente a la del complejo.

La nitidez de los puntos máximos inferiores y superiores de la curva en ambos métodos de identificación de un complejo, depende de la magnitud de la constante de estabilidad. El grado de la curvatura con frecuencia constituye un medio conveniente de medida de la constante.

## ABSORCIÓN ATÓMICA

A diferencia de la absorción molecular, las propiedades ópticas de los átomos libres solamente pueden observarse en estado gaseoso, por lo que la preparación de la muestra, en la mayoría de los casos, requiere de la volatilización seguida de la disociación de las moléculas en átomos.

La absorción atómica (AA) obedece a las mismas leyes generales de la absorción de las moléculas descritas anteriormente.

La conversión de los elementos metálicos de una muestra en solución al estado de vapor disociado, normalmente puede realizarse por medio de energía calorífica, ya sea en forma de flama o con un horno eléctrico. Se necesita un control cuidadoso de la temperatura para la conversión en vapor. Una temperatura muy alta puede ser tan desfavorable como una demasiado baja, debido a que causará la ionización de una fracción de los átomos y los iones no absorberán a las mismas longitudes de onda que los átomos neutros.

Las reacciones químicas que se efectúan en la flama pueden dar lugar a interferencias, cuando se usa una flama como medio para la muestra. La dificultad principal se debe a la disociación incompleta o a la formación de compuestos refractarios. Algunos elementos como el Ti, el Al y el V, se oxidan en la flama formando compuestos que resisten la temperatura de la flama de aire-acetileno; la mayoría de estos compuestos acepta la flama de  $N_2O$ -acetileno.

La aplicación fundamental de la AA es la determinación de un gran número de metales en campos tan diversos que van desde el análisis de aguas hasta el análisis isotópico.

## ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La absorción de la radiación infrarroja depende del aumento de la energía de vibración o rotación asociado a la unión covalente, siempre y cuando este aumento de energía de como resultado un cambio en el momento dipolar de la molécula. Esto quiere decir que casi todas las moléculas que tengan uniones covalentes mostrarán algún grado de absorción selectiva en el infrarrojo. Las únicas excepciones son los elementos que se presentan como moléculas diatómicas como el  $H_2$ , el  $N_2$  o el  $O_2$ , en los que no es posible encontrar una forma de vibración o rotación que produzca un momento dipolar. Aún estas especies simples muestran una ligera absorción infrarroja a presiones altas, probablemente como resultado de la distorsión producida durante las colisiones.

Los espectros en el infrarrojo de los compuestos poliatómicos covalentes son generalmente muy complejos, pues constan de numerosas bandas de absorción. Los espectros de infrarrojo generalmente se grafican en porcentaje de transmitancia, en lugar de absorbancia. Esto hace que las bandas de absorción aparezcan como depresiones de la curva en lugar de máximos, como sucede con los espectros del ultravioleta y del visible. La variable independiente en los espectros de infrarrojo puede ser la longitud de onda en micrómetros o el número de onda en  $\text{cm}^{-1}$ .

Una de las aplicaciones más comunes en el uso de la absorción de la radiación infrarroja es el análisis cualitativo de compuestos, en lo referente a su estructura molecular.

A través del examen cuidadoso de un gran número de espectros de materiales conocidos, es posible correlacionar los máximos específicos de absorción vibracional con los grupos de átomos responsables de la absorción. Estas correlaciones empíricas proporcionan un terreno firme para la identificación de los compuestos.

Pueden hacerse algunas generalizaciones útiles en forma rápida, clasificando los tipos de vibración en: *alargamiento-acortamiento*, *distorsión-deformación*, etc. . . Las longitudes de onda más cortas del infrarrojo de aproximadamente 5,000 a 2,500  $\text{cm}^{-1}$  incluyen principalmente vibraciones de alargamiento-acortamiento de las uniones entre el hidrógeno y algunos átomos más pesados; esto ocurre también en la región del infrarrojo cercano y es especialmente útil en la identificación de grupos funcionales que contienen hidrógeno. La región de 2,500 a 1,500  $\text{cm}^{-1}$  contiene vibraciones de dobles y triples ligaduras. Arriba de esta longitud de onda, se encuentran las vibraciones de distorsión y deformación del "esqueleto", incluyendo la del C-H, y otras.

Las absorciones en la región del infrarrojo lejano, más allá de 400  $\text{cm}^{-1}$ , corresponden a la vibración que involucra a los átomos pesados y grupos de átomos, como las uniones del carbono con el fósforo y el silicio, los metales pesados y también los metales pesados con el oxígeno, y a muchos otros elementos.

En esta región también se encuentran frecuencias distorsionales inferiores -como la forma en que se pliegan los anillos de cuatro miembros-, así como las vibraciones torsionales del metilo y de otros grupos, y la mayoría de las bandas puramente rotacionales.

Debe recalarse que existen muchas situaciones en donde la absorción infrarroja de un compuesto es alterada en mayor o menor proporción por las condiciones en las que se hace la observación. Estas variaciones en la posición de las bandas de absorción hacen necesario tomar muchas precauciones al usar las tablas empíricas y los diagramas que existen como guías de interpretación de los espectros, con el fin de determinar la estructura de una sustancia desconocida. Las causas de estas variaciones pueden ser de origen instrumental (como los efectos producidos por los cambios en la anchura de la rendija y en la velocidad de barrido) o químicos (como el efecto producido por la presencia de puentes de hidrógeno).

## RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

Un tipo de interacción radicalmente diferente entre la materia y las fuerzas electromagnéticas se observa cuando una muestra se somete simultáneamente a dos campos magnéticos, uno estacionario y el otro de alguna radiofrecuencia variable. La muestra absorbe energía a determinadas combinaciones de los campos y la absorción puede observarse como un cambio en la señal de un detector de radiofrecuencia y un amplificador.

Esta absorción de la energía puede relacionarse con la naturaleza magnética dipolar de los núcleos que están girando. La teoría cuántica señala que los núcleos están caracterizados por un número cuántico de spin  $I$  que puede tener valores positivos de  $n/2$  (en unidades de  $h/2\pi$ ), en donde  $n$  puede tener valores de 0, 1, 2, ... Si  $I = 0$ , el núcleo no gira y por lo tanto no puede observarse con los métodos que aquí se consideran, esto es válido para  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{32}\text{S}$  y otros elementos. La nitidez máxima en los picos de absorción se presenta en los núcleos para los cuales  $I = 1/2$ , que incluye entre otros al  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{29}\text{Si}$ . Los tres primeros se observan fácilmente, ya que constituyen sustancialmente el 100 por ciento de la abundancia natural del elemento correspondiente, mientras que los otros se presentan en proporciones pequeñas.

Los núcleos al girar semejan pequeños imanes, y en esta condición interactúan con el campo magnético  $H$  fijado externamente. Puede suponerse que todos ellos se alinean con el campo, en la misma forma que lo hacen las agujas de las brújulas, pero en vez de esto, su movimiento rotatorio hace que describan una *precesión* en la misma forma que un giroscopio en un campo gravitacional. De acuerdo con la mecánica cuántica, existen  $2I + 1$  orientaciones posibles e igual número de niveles energéticos, lo que significa, por ejemplo, que el protón tiene dos niveles. La diferencia de energía entre ellos está dada por

$$\Delta E = \mu H / I \quad (A1-6)$$

en donde  $\mu$  es el momento magnético del núcleo que está girando. La energía se absorberá del campo de radiofrecuencia a una frecuencia  $\nu$  si se satisface la condición  $h\nu = \Delta E$ . Esta frecuencia característica se denomina frecuencia de Larmor. Las relaciones anteriores pueden combinarse en la expresión

$$\omega / I = 2\pi\nu / hI \quad (A1-7)$$

en donde  $\omega$ , es la frecuencia angular de precesión, que se considera igual a  $2\pi\nu$ .

La relación  $\omega / I$  es una constante fundamental característica de cualquier especie nuclear que tenga un valor finito de  $I$ . Se conoce como relación giromagnética y tiene el símbolo  $\gamma$ .

Otro efecto del campo magnético externo fijado en la frecuencia de Larmor es hacer que todos los núcleos precesionen en fase. En estas circunstancias se tiene una multitud de osciladores nucleares, los cuales, de acuerdo con la teoría electromagnética, deben irradiar energía; y como están en fase entre sí, actuarán como una fuente *coherente*. Su radiación puede ser recogida por otra bobina situada cerca de la muestra, que se coloca con su eje perpendicular a los de la bobina osciladora y del campo externo. De modo que existen dos tipos de espectrómetros de resonancia magnética nuclear (RMN): el aparato de bobina simple en donde se mide la absorción, y el de doble bobina donde se mide la radiación resonante.

En la práctica se ha encontrado que la RMN es de máxima utilidad química si se limita al estudio de la estructura fina en la resonancia de una sola especie nuclear; el aparato para este uso se denomina *espectrómetro de RMN de alta resolución*. La mayoría de los aparatos tienen parámetros adecuados para detectar solamente la resonancia de los núcleos de hidrógeno (protones). Esto significa que tanto el campo magnético como la frecuencia pueden permanecer constantes, excepto cuando haya una variación necesaria en alguno de ellos de unas cuantas partes por millón.

De la exposición anterior se dedujo que el núcleo considerado está realmente sujeto a un campo magnético igual al de su máxima intensidad medida. Si esto fuera estrictamente cierto, se observaría un solo pico como resultado de la resonancia de todos los protones de la muestra. Sin embargo, ésta es sólo una aproximación burda de la verdad. Un espectrómetro de alta resolución puede poner en evidencia dos tipos distintos de estructura en la absorción de la RMN debida a la resonancia del protón, conocidos respectivamente como *desplazamiento químico* y *acoplamiento spin-spin*.

Cada núcleo está rodeado de una nube electrónica en movimiento constante. Bajo la influencia de un campo magnético estos electrones circulan en sentido opuesto al campo. Esto tiene el efecto de proteger parcialmente al núcleo para que no perciba la fuerza completa del campo externo. En consecuencia, la frecuencia o el campo tendrán que ser ligeramente diferentes para que el núcleo protegido entre en resonancia. En muchos aparatos esto se lleva a cabo ajustando el campo magnético con una bobina auxiliar que lleva corriente directa variable, la cual hace barrer el campo en un trecho angosto (menos de 100  $\mu\text{T}$  por tesla del campo). El circuito electrónico está arreglado de tal forma que el valor del campo auxiliar añadido se convierte en su equivalente en frecuencia al pasar al registrador.

El valor del desplazamiento depende del ambiente químico que rodea al protón, debido a que éste produce las diferentes variaciones en la protección ejercida por los electrones; esto se denomina *desplazamiento químico*. A pesar de que el desplazamiento químico se mide como un campo o una frecuencia, en realidad es la relación entre el cambio necesario del campo y el campo externo, o entre el cambio de frecuencia necesario y la frecuencia de referencia, siendo por lo tanto una constante sin dimensiones comúnmente designada como  $\delta$  y especificada en partes por millón (ppm).

Debido a que no podemos observar la resonancia en un tubo de ensayo lleno de protones sin electrones que los protejan, no existe un patrón absoluto con el que se puedan comparar los desplazamientos; generalmente se adopta un patrón arbitrario para la comparación. Con materiales orgánicos, siempre que la solubilidad lo permita, se usa tetracloruro de carbono (este compuesto no tiene protones) como disolvente, y se añade una pequeña cantidad de tetrametil silano (TMS) como patrón interno. Se escogió este material no solamente porque todos sus átomos de hidrógeno están en un ambiente idéntico, sino porque además están más fuertemente protegidos que los protones de casi cualquier compuesto orgánico puro. A la posición del TMS en la escala del desplazamiento químico se le asigna arbitrariamente un valor de  $\delta$  igual a cero. Una protección mayor corresponde a un desplazamiento químico hacia campos más altos; es decir, el campo debe aumentarse para compensar la protección,  $\delta$  disminuye al aumentar la protección. Los valores exactos de  $\delta$  dependen en gran parte de los efectos de los sustituyentes, del disolvente, de la concentración, de los puentes de hidrógeno formados, etc., pero son reproducibles para cualquier conjunto de condiciones.

El segundo tipo de estructura observado frecuentemente en los espectros de RMN se debe a la interacción del spin de un protón con el protón o los protones unidos a un átomo de carbono vecino. La interacción involucra a los spins de los electrones de enlace de las tres uniones (H-C, C-C y C-H). Si los protones se encuentran en ambientes equivalentes no se manifestará la interacción, pero en el caso contrario, los máximos de cada posición del desplazamiento químico se dividirán formando multipletes. Estos multipletes se encuentran formados por señales de diferentes tamaños, siguiendo normalmente proporciones entre ellos semejantes a las relaciones existentes en el *triángulo de Pascal* utilizado para desarrollar binomios a una potencia  $n$ . Estas proporciones en las señales son el resultado de las posibles orientaciones relativas de los espines de los protones en observación. Los picos de cada multiplete que se encuentren más cerca del otro multiplete relacionado son mayores en proporción, entre más cerca estén los desplazamientos químicos, más marcado será este efecto.

Cuando aparecen señales como multipletes, las distancias entre los componentes de ellos son correspondientes unos con otros y se relacionan mediante una *constante de acoplamiento (J)*, que se determina en unidades de frecuencia. Normalmente  $J$  se encuentra entre 1 y 20 Hz.

Adicionalmente, el área bajo la curva de cada señal presentada en el espectro podrá ser integrada, de manera tal que estos valores sirvan como un indicativo de la proporción existente del número de protones que generan cada señal.

De acuerdo con lo anterior, se observa la gran utilidad de este método en la identificación cualitativa de sustancias puras.

## **OTROS METODOS UTILIZADOS**

### **METODOS ELECTROQUIMICOS**

Un grupo importante de los métodos analíticos se basa en las propiedades electroquímicas de las soluciones. Considérese la solución de un electrolito contenida en un recipiente de vidrio y en contacto con dos conductores metálicos. Es posible conectar esta celda a una fuente externa de potencia eléctrica, y a menos que el voltaje sea muy bajo, esto provocará que fluya una corriente a través de dicha celda. Por otro lado, la celda misma puede actuar como fuente de energía eléctrica y producir una corriente a través de las conexiones externas. Estos efectos de cualquier celda específica dependen tanto de la naturaleza como de la magnitud de la composición de la solución, del material de los electrodos; de las características mecánicas (tamaño del electrodo, espacio y presencia o ausencia de agitación), de la temperatura y de las propiedades del circuito eléctrico externo.

Dentro de los métodos electroanalíticos que se usaron en este trabajo se encuentran los siguientes:

- 1 **POTENCIOMETRIA.** Esta es una aplicación analítica directa de la ecuación de Nernst, con medidas de los potenciales de los electrodos no polarizados bajo condiciones de corriente igual a cero.
- 2 **CONDUCTIMETRIA.** En este método analítico se emplean dos electrodos inertes idénticos, y se mide la conductancia (recíproco de la resistencia) entre ellos, generalmente con un puente de Wheatstone de potencia CA. Se eliminan al máximo los efectos específicos de los electrodos.

### **ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO**

Con esta técnica es posible seguir el peso de una muestra durante un periodo de tiempo, mientras va cambiando su temperatura (normalmente esta aumenta a una velocidad constante). Para este tipo de experimentos, la balanza se calibra, preferentemente cada vez que se usa, colocando un peso conocido en el platillo para tener una marca de referencia.

La mayor parte del trabajo reportado en termogravimetría se ha encaminado al establecimiento de rangos de temperatura óptimos, con el objeto de acondicionar los precipitados para un análisis gravimétrico convencional. Sin embargo, esta técnica se ha estado usando cada vez más como un medio para determinar simultáneamente el contenido de metales en una muestra, o para realizar el seguimiento de transiciones de fase de un compuesto al ser utilizado de manera conjunta con el Análisis Térmico Diferencial (ATD), en donde se observa la cantidad de calor absorbido o liberado para cada uno de las pendientes de la curva debidos a pérdidas de peso de la muestra.

## **APENDICE B GRUPOS DE SIMETRIA**

---

Consideraciones de simetría son fundamentales para muchas áreas referentes a la reactividad química, estructura electrónica y espectroscopia. Es costumbre describir las estructuras de las moléculas en términos de la simetría que ella posee. Los espectroscopistas han descrito las vibraciones moleculares en términos de simetría por muchos años. Aplicaciones modernas de los métodos espectroscópicos a el problema de la determinación estructural, requieren del conocimiento de las propiedades de simetría. Nos concierne principalmente en la descripción de la simetría de una molécula aislada, el llamado punto de simetría. El punto de simetría se refiere al conjunto de operaciones que se pueden efectuar, transformando un sistema por un punto común, el cual usualmente suele ser el centro de gravedad de la molécula.

### **ELEMENTOS DE SIMETRIA.**

Si una molécula tiene dos o más orientaciones en el espacio que son indistinguibles, entonces la molécula posee *simetría*. Existen dos términos que vamos a definir, el primero es el *elemento de simetría*, el cual es la línea, el punto o el plano por el cual la operación de simetría es llevada a cabo. El segundo es lógicamente la *operación de simetría*, la cual puede ser definida únicamente con respecto al elemento correspondiente, y la existencia del elemento puede ser mostrada sólo mediante la ejecución de la operación correspondiente.

Consideraremos cinco tipos de elementos de simetría para los puntos de simetría: **1)** el centro de simetría (centro de inversión), **2)** la identidad, **3)** el eje de rotación, **4)** el plano de reflexión, y **5)** el eje de rotación-reflexión. Las operaciones de simetría correspondientes a estos elementos serán definidos en el curso de la discusión de cada elemento.

### El Centro de Simetría, o Centro de Inversión.

Se dice que una molécula posee un centro de simetría o centro de inversión si cuando cada átomo en la molécula es movido en línea recta a través de este centro a una distancia igual en el otro lado del centro, se encuentra a otro átomo en esa posición. Esta operación corresponde a colocar este centro en el centro de un sistema coordenado, y tomando cada átomo con coordenadas  $(x, y, z)$  y cambiar sus coordenadas a  $(-x, -y, -z)$ . Todos los puntos en la molécula deben ser invertidos simultáneamente en esta operación, si la molécula como un todo posee este elemento de simetría. En una molécula se puede dar el caso de que exista más de un centro de simetría o inversión. El símbolo usado para indicar un centro de inversión (centro de simetría) es  $i$ .

### La Identidad.

En la operación de identidad, ningún cambio es observado en la molécula al aplicar esta operación. Obviamente, el resultado de esta operación no sólo debe producir una orientación equivalente, sino una idéntica. Todas las moléculas poseen este elemento de simetría, y es indicado por el símbolo  $E$ . Esta operación probablemente parezca trivial, sin embargo, este concepto se requiere en el tratamiento matemático de la teoría de grupos.

### El Eje de Rotación.

Si se puede construir un eje imaginario en la molécula, alrededor del cual la molécula pueda ser rotada para producir una orientación equivalente (indistinguible de la original), se dice entonces que la molécula posee un eje de rotación. Si la molécula puede ocupar  $n$  diferentes posiciones equivalentes por un eje de este tipo, se dice que es un eje de orden  $n$ . La rotación de la molécula en  $2\pi/n$  (p.ej.  $120^\circ$ ) produce rotaciones equivalentes, y  $n$  operaciones producen la configuración inicial referida como la identidad. Un eje de rotación de orden  $n$  genera  $n$  operaciones. El eje de rotación de mayor grado es el principal eje de rotación en la molécula. Si dos o más ejes de rotación son los de mayor grado y son equivalentes, cualquiera de los dos se elige como el eje principal de la molécula.

Si existe un sólo eje de simetría en la molécula, este es seleccionado como el eje  $z$ . Si existe más de un eje de simetría, el principal eje de rotación de la molécula es seleccionado como el eje  $z$ . Si existen más de dos ejes de máxima rotación, aquel que conecte más átomos es seleccionado como el eje  $z$ . Si la molécula es plana y si el eje  $z$  cae dentro de este plano (como en la molécula de agua), el eje  $x$  se escoge perpendicular a este plano. Si la molécula es plana y el eje  $z$  es perpendicular a este plano, el eje  $x$  se escoge de manera que pase a través del mayor número de átomos.

La notación para el eje de rotación es  $C_n^m$ , donde  $n$  es el orden de rotación del eje y  $m$  es el número de operaciones que se aplican en un momento dado a la molécula

### El Plano de Reflexión o Plano de Simetría.

Si en una molécula existe un plano que separa a la molécula en dos mitades las cuales son imágenes especulares una de la otra, entonces la molécula posee el elemento de simetría llamado *plano de reflexión*. Este plano no puede estar situado fuera de la molécula, pero puede pasar a través de ella. En una molécula lineal existen una infinidad de planos de reflexión. Existen en algunas moléculas ejes de rotación que se encuentran dentro de algún plano de reflexión, sin embargo, en la mayoría de las moléculas este no es el caso. El símbolo para denotar el plano de reflexión es  $\sigma$ . En aquellas moléculas que poseen más de un plano de reflexión, el plano horizontal ( $\sigma_h$ ) es aquel que se encuentra perpendicular al principal eje de rotación. Al colocar una molécula en un sistema coordenado, el eje  $z$  siempre se encuentra dentro del plano o planos vertical(es) ( $\sigma_v$ ). Algunas moléculas tienen planos de reflexión que contienen al eje principal, pero a ninguno de los ejes perpendiculares  $C_2$ . Estos planos bisectan el ángulo que se forma entre dos ejes  $C_2$  (en el plano  $xy$ ); y uno se refiere a ellos como *planos diedros* ( $\sigma_d$ ). El plano diagonal de la molécula es aquel que bisecta a dos de los ejes  $x, y, z$  o dos ejes principales en ella.

### Eje de Rotación-Reflexión; Rotaciones Impropias.

Esta operación involucra la rotación alrededor de un eje, seguida de la reflexión a través de un plano de reflexión que es perpendicular al eje de rotación; o viceversa. Cuando el resultado de las dos operaciones produce una estructura equivalente a la original, se dice que la molécula posee un eje de rotación-reflexión. Frecuentemente se refiere a esta operación como una rotación impropia, y el eje de rotación-reflexión es llamado también eje alterno. El símbolo  $S$  es usado para indicar a este elemento de simetría. El subíndice  $n$  en  $S_n$  indica la rotación en un segmento de vuelta igual a  $2\pi/n$ . Al igual que con los ejes de rotación, pueden existir varias posiciones equivalentes al aplicar la operación de rotación-reflexión varias veces sobre un mismo eje de rotación-reflexión que exista en una misma molécula, lo cual se indica con el superíndice  $m$ .

A continuación consideraremos algunas diferencias en los ejes de rotación impropias de orden par e impar. Cuando el orden  $n$  es impar,  $S_n^m$  genera una serie de ejes  $S_n, S_n^2, S_n^3, S_n^4, \dots, S_n^{2n}$ ; y se requiere de la existencia real del eje  $C_n$  y del plano perpendicular  $\sigma$ . Note que la operación  $S_n^n$  cuando  $n$  es impar es equivalente a  $C_n^n \sigma^n = C_n^n \sigma = \sigma$ . En general  $S_n^n$  es equivalente a  $C_n^n \sigma^n$ . Tenemos la relación  $\sigma^m = \sigma$  cuando  $m$  es impar y  $\sigma^m = E$  cuando  $m$  es par, por lo que se tienen las identidades  $S_n^n = C_n^n E = E$ ; y  $S_n^m = C_n^m$ .

### Grupos Puntuales.

Es posible clasificar cualquier molécula dada dentro de algún grupo puntual. Cada grupo puntual es una colección de operaciones de simetría que pueden ser llevadas a cabo sobre una molécula perteneciente a ese grupo.

La siguiente sucesión de pasos se ha propuesto para clasificar una molécula dentro de algún grupo puntual.

1 Determine si la molécula puede o no pertenecer a alguno de los grupos puntuales especiales,  $C_{inf}$ ,  $D_{nh}$ ,  $I_h$ ,  $O_h$  o  $T_d$ . El grupo  $I_h$  contiene los dodecaedros e icosaedros regulares. Sólo las moléculas lineales pueden pertenecer a los grupos  $C_{inf}$  o  $D_{nh}$ . Los octaedros regulares perfectos pertenecen al grupo  $O_h$ .

2 Si la molécula no pertenece a ninguno de los grupos especiales, busque si existen ejes de rotación. Si se encuentra alguno, proceda con el paso (3); si no, busque un centro de simetría,  $i$ , o un plano de reflexión,  $\sigma$ . Si el elemento  $i$  se presenta, la molécula pertenece al grupo puntual  $C_i$ ; si se presenta un plano de reflexión, la molécula pertenece al grupo puntual  $C_s$ . Si no se encuentra otra simetría más que  $E$ , la molécula pertenece al grupo  $C_1$ .

3 Localice el eje principal,  $C_n$ . Mire si un eje de rotación-reflexión del tipo  $S^{2n}$  existe, de manera tal que coincida con el eje principal. Si el elemento existe y no hay elemento posible excepto  $i$ , la molécula pertenece a uno de los grupos puntuales  $S_n$  (donde  $n$  es par). Si otros elementos se encuentran presentes o si el elemento  $S^{2n}$  está ausente, proceda con el paso (4).

4 Busque un conjunto de  $n$  ejes de rotación que se encuentren en el plano perpendicular a  $C_n$ . Si se encuentran, la molécula pertenece a uno de los grupos  $D_n$ ,  $D_{nh}$  o  $D_{nd}$ . Proceda con el paso (5). Si no, la molécula debe de pertenecer a cualquiera de los grupos  $C_n$ ,  $C_{nh}$  o  $C_{nv}$ . Proceda con el paso (6) saltándose el paso (5).

5 En virtud de que se ha llegado hasta este paso, la molécula debe de pertenecer a cualquiera de los grupos  $D_n$ ,  $D_{nh}$  o  $D_{nd}$ . Si la molécula contiene el elemento de simetría  $\sigma_{H1}$ , esta pertenece al grupo  $D_{nh}$ . Si este elemento no se encuentra presente, busque por un conjunto de  $n$   $\sigma_v$ , la presencia de los cuales permite la asignación de la molécula al grupo  $D_{nd}$ . Si tanto  $\sigma_H$  como  $\sigma_v$  se encuentran ausentes, la molécula pertenece al grupo  $D_n$ .

6 Por el simple hecho de llegar a este paso, la molécula debe de pertenecer a cualquiera de los grupos  $C_n$ ,  $C_{nh}$  o  $C_{nv}$ . Si una molécula contiene un  $\sigma_{H1}$ , el grupo puntual es  $C_{nh}$ . Si en la molécula no se encuentra presente  $\sigma_{H1}$ , busque por un conjunto de  $n$   $\sigma_v$ , cuya existencia coloca a la molécula dentro del grupo  $C_{nv}$ . Si ninguno de los planos  $\sigma_H$  o  $\sigma_v$  se encuentran presentes, entonces la molécula pertenece al grupo  $C_n$ .

A continuación se proporciona una tabla en la que se encuentran los grupos puntuales más comunes y los elementos de simetría que le corresponden a cada uno de ellos.

Grupos puntuales	Elementos de simetría*	Ejemplos
$C_1$	No hay simetría	$\text{SiHCl}_3\text{I}$
$C_2$	Un eje $C_2$	$\text{H}_2\text{O}_2$
$C_{2h}$	Un eje de rotación $C_2$ y un plano horizontal $\sigma_h$ , el cual debe ser perpendicular al eje de rotación	$\text{trans-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ ( $C_{2h}$ )
$C_{2v}$	Un eje $C_2$ y dos planos verticales $\sigma_v$	$\text{H}_2\text{O}$ , $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , $\text{SiCl}_3\text{H}_2$
$C_{3v}$	Un eje $C_3$ y tres planos verticales $\sigma_v$	$\text{NH}_3$ , $\text{CH}_3\text{Cl}$ , $\text{POCl}_3$
$D_{2h}$	Tres ejes $C_2$ perpendiculares todos ellos entre sí, dos planos verticales $\sigma_v$ , un plano horizontal $\sigma_h$ y un centro de simetría	$\text{N}_2\text{O}_2$ (plano)
$D_{3h}$	Un eje $C_3$ , tres ejes $C_2$ perpendiculares a $C_3$ , tres planos verticales $\sigma_v$ y un plano horizontal $\sigma_h$	$\text{HCl}_3$
$D_{2d}$	Tres ejes $C_2$ , dos planos $\sigma_d$ y un eje $S^4$ (coincidente con un eje $C_2$ )	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$
$T_d$	Tres ejes $C_3$ perpendiculares a los otros, cuatro $C_2$ , seis $\sigma_d$ y tres $S^6$ conteniendo $C_2$	$\text{CH}_4$ , $\text{SiCl}_4$

\* Todos los grupos puntuales poseen el elemento identidad,  $E$ .

## **APENDICE C PROGRAMAS PKAS Y BEST**

---

### **PROGRAMA PKAS.**

El programa PKAS es un programa computacional de respuesta rápida escrito en Fortran 77, para el cálculo de las constantes de protonación de compuestos a partir de datos experimentales potenciométricos. Es un programa iterativo que usa varios archivos: el archivo FOR004.DAT, de donde toma los datos de las titulaciones; el archivo FOR003.DAT (opcional), de donde toma los datos de los parámetros de titulación, y el archivo FOR001.DAT, el cual sirve para realizar las operaciones de salida de datos.

El programa utiliza los datos de volúmenes y valores de pH derivados de las titulaciones realizadas, así como los valores de los parámetros de titulación, tales como concentración del titulante, volumen inicial y cantidad de milimoles del compuesto de interés.

### **PROGRAMA BEST.**

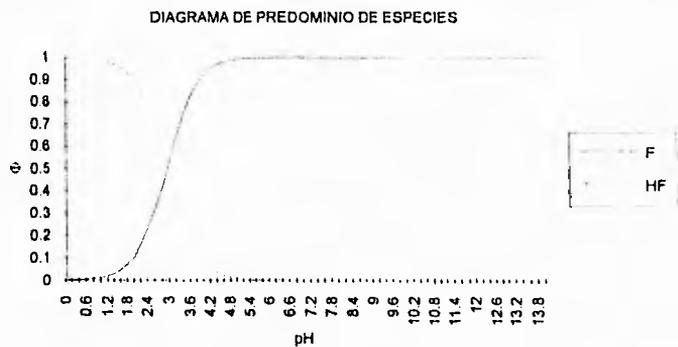
El programa BEST es un programa computacional escrito en Fortran 77, que sirve para realizar cálculos de las curvas de titulación a partir de datos proporcionados por el usuario. Es una herramienta poderosa para el cálculo de constantes de estabilidad de compuestos de prácticamente cualquier grado de complejidad. A este respecto, BEST es usado para minimizar la desviación estandar de ajuste (SIGFIT) entre los valores de pH observados y calculados para la curva de titulación por completo. Esta minimización es acompañada a través de la variación manual o automática de las constantes de estabilidad.

Adicionalmente, un ajuste fino es posible a través de la minimización de SIGFIT mediante la variación de cualquiera de los parámetros que definen la forma matemática de la curva de titulación. SIGFIT es calculado usando el cálculo numérico del cuadrado del recíproco de la pendiente como un factor de peso, de manera tal que se incremente la sensibilidad de los cálculos en las regiones tamponadas por buffers y para disminuir la importancia de los puntos de ruptura o inflexión.

Al igual que el programa PKAS, el programa BEST utiliza los archivos FOR001.DAT, FOR003.DAT y FOR004.OAT. Adicionalmente a estos archivos, el programa BEST utiliza el archivo ERROR.DAT como un archivo de salida en caso de que el programa se detenga por errores encontrados en tiempo de ejecución.

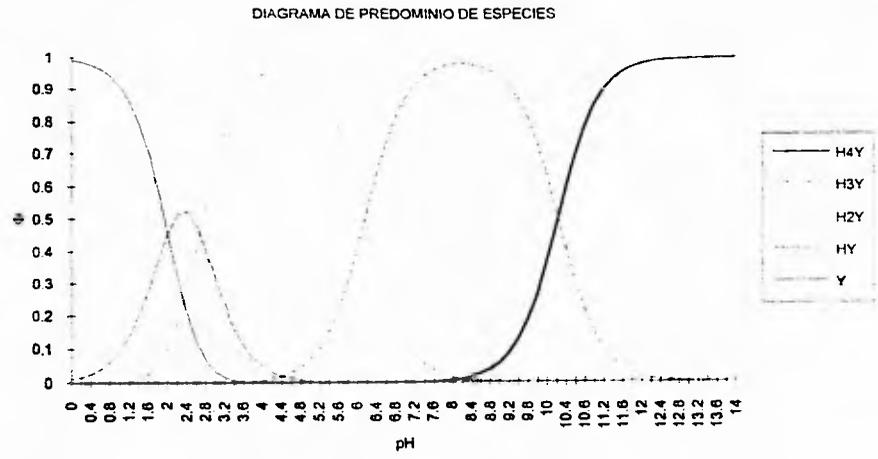
## APENDICE D DIAGRAMAS LOGARITMICOS

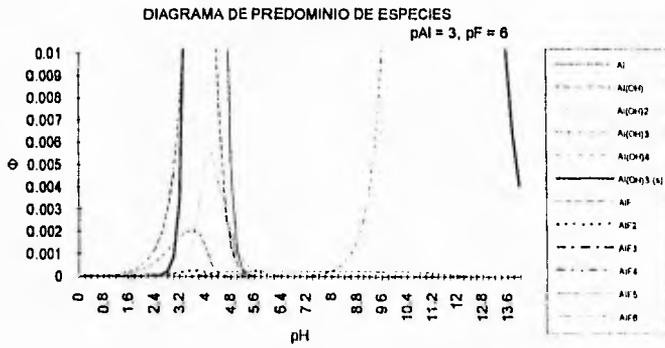
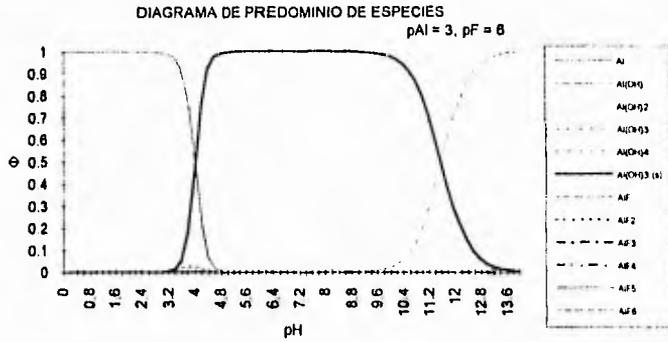
---



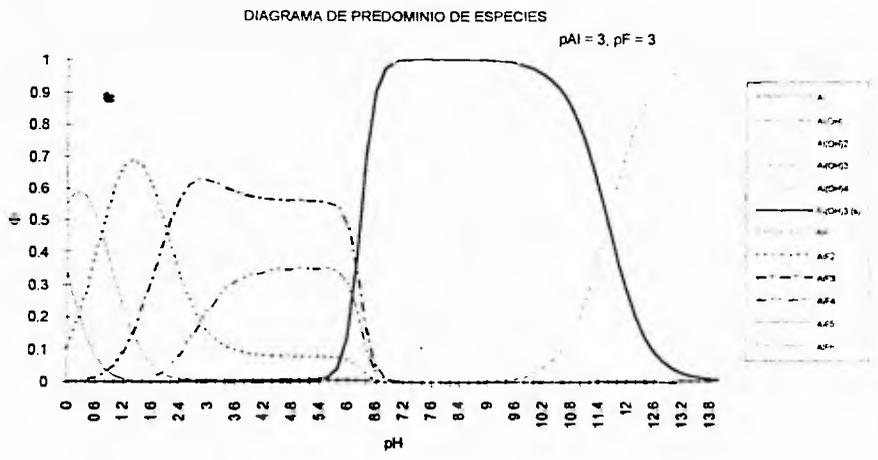
GRAFICA D.1 Diagrama de Predominio de Especies Sistema HF/F

GRÁFICA D6 Diagrama de Predominio de Especies Salina EDTA





GRAFICA D 3 Diagrama de Predominio de Especies Sistema AlF/H



GRÁFICA D-4 Diagrama de Predominio de Especies, Sistema A1FH



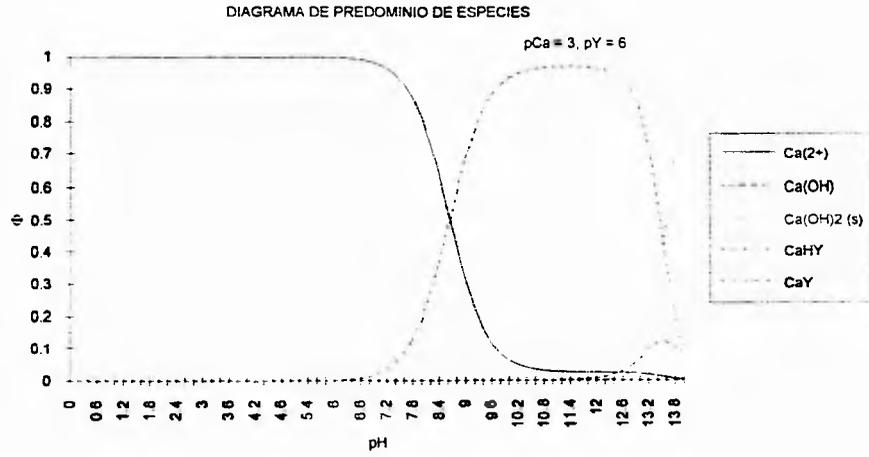
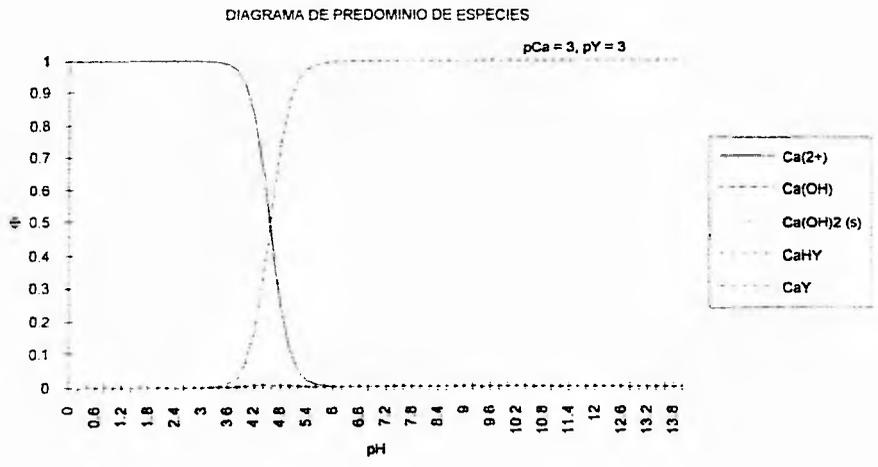
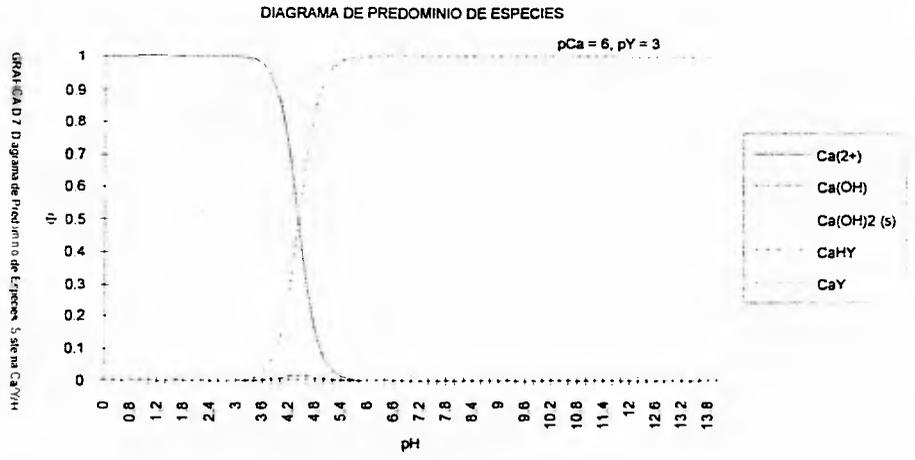


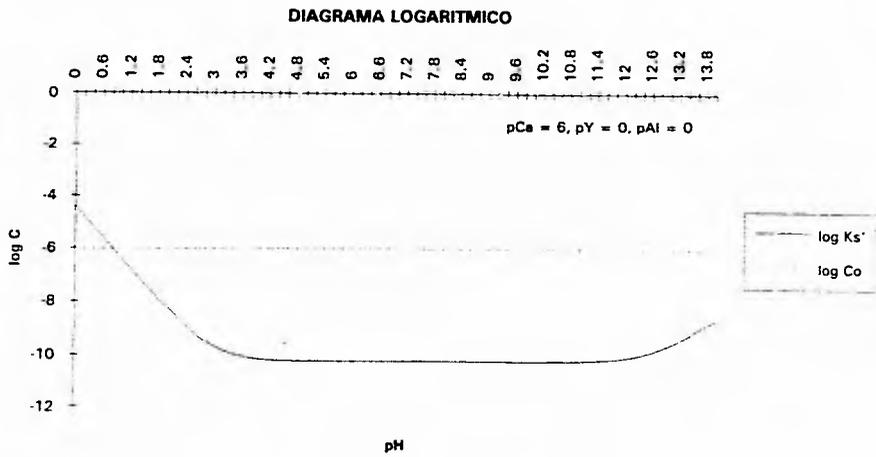
GRAFICO D.6 Diagrama de Predominio de Especies Sistema CaYII



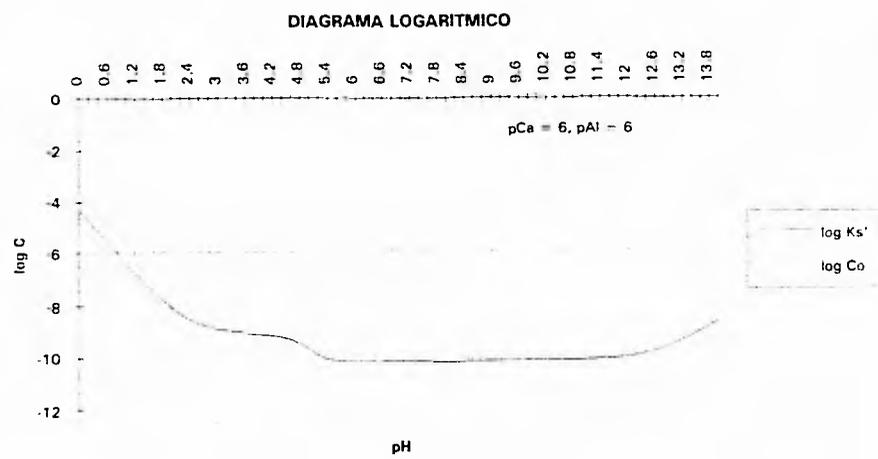
GRÁFICA D 8 Diagrama de predominio de Especies S (SOLUB) CaY/H



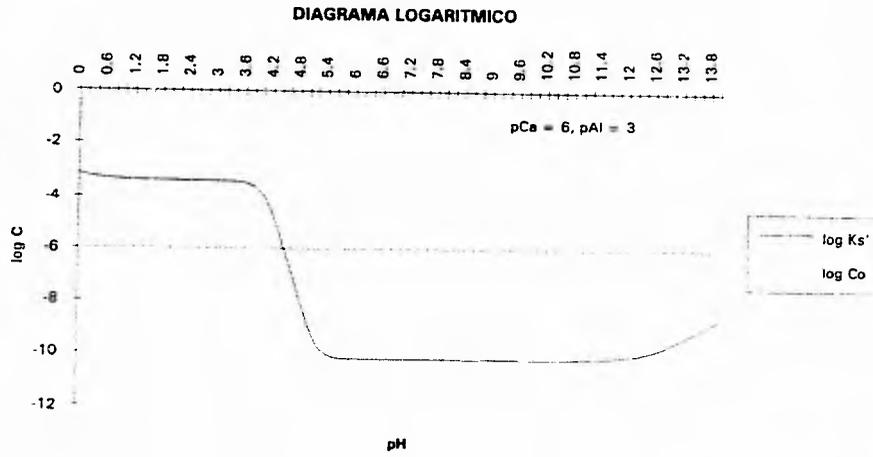
GRAFICA D 9 Diagrama Logaritmico Sistema CaF2

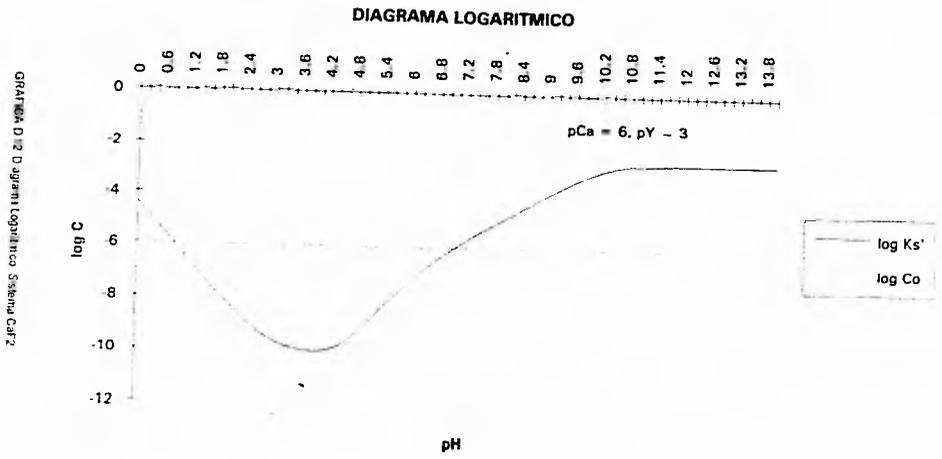


GRATICA 011 Diagrama Logarítmico 5 Sólido Ca<sup>2+</sup>



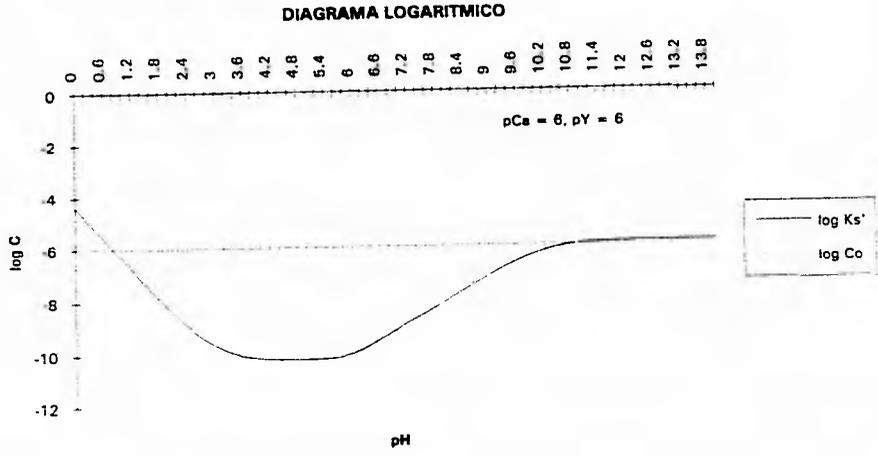
GRAF. CA. D. 10. Diagrama Logaritmico Saturação CaF<sub>2</sub>





GRÁFICA D.12 Diagrama Logarítmico Sistema Ca<sup>2+</sup>

GRÁFICA D.13 Diagrama Logarítmico: Sulfato de Calcio



## GLOSARIO

---

**Absorción.** Penetración íntima de un líquido o un gas en un cuerpo sólido o líquido.

**Adsorción.** Penetración de un líquido o un gas en la capa superficial de un cuerpo sólido o líquido.

**Apíces.** Extremo superior o punta de alguna cosa.

**Bolsa.** En mineralogía, parte de un criadero donde el mineral está reunido con mayor abundancia y en forma redondeada.

**Clorótico.** Perteneciente o relativo a la clorosis.

**Clorosis.** Enfermedad de los vegetales por la cual se vuelven amarillos.

**Coloide.** En química se designa como coloide a una dispersión donde una sustancia dispersa en otra, en la cual la sustancia dispersa se presenta en forma de partículas cuyo diámetro se puede limitar entre  $0.001 \mu$  y  $1 \mu$ .

**Fitotóxico.** Que es tóxico para los vegetales.

**Flavona.** Compuestos derivados de la cromona (2-fenil-gammapirona). Tienen importancia por su vinculación con un grupo de sustancias naturales, pigmentos de flores y flavonoles, que se encuentran como glucósidos. Su solución sulfúrica presenta fluorescencia violeta. Núcleo de un gran número de sustancias colorantes amarillas.

**Fustete.** Nombre vulgar de *Cotinus coggyria*, árbol de la familia de las *anacardiáceas*, ramoso, de copa grande, hojas enteras y elípticas; flores verdes en panojas y semillas duras y redondas. Se lo cultiva por el aroma de sus hojas, y como ornamental. La madera y corteza se usan para curtir y teñir pieles, sedas y lanas. Crece en los países cercanos al Mediterráneo en Asia (Árbol de las pelucas).

**Ganga.** Materia que acompaña a los minerales y que se separa de ellos como inútil.

**Hidrosol.** Coloide.

**Intemperismo.** Acción del cambio de clima sobre los objetos.

**Jales.** Pedazos de piedra pómez o fragmentos de metal precioso.

**Laca.** Sustancia coloreada, insoluble, obtenida por combinación de materias colorantes naturales o artificiales precipitadas con hidróxidos u óxidos metálicos, sílice, caolín, etc. Por extensión, se llama laca a una solución de resinos naturales o artificiales en un disolvente, la cual forma, por evaporación de éste, una superficie brillante y compacta.

**Lixiviar.** Tratar a una sustancia compleja, por el disolvente adecuado para obtener la parte soluble de ella.

**Manto.** En mineralogía, capa de mineral de poco espesor que yace casi horizontalmente.

**Manto frático.** Gran masa de roca sedimentaria, formada por plegamiento o por estroñamiento de la parte media de un pliegue, rebalsando en varias direcciones y por debajo del cual se encuentran depósitos de agua.

**Necrosis.** Muerte de células aisladas de tejidos, de partes de órganos o de órganos enteros, en oposición a la muerte general, o de todo el organismo.

**Sinterizar.** Obtener una masa sólida y coherente calentando y comprimiendo partículas diversas, sin llegar empero al punto de fusión de las mismas.

**Veta.** Faja o lista de una materia que por su calidad, color, etc., se distingue de la masa en que se halla interpuesta.

## REFERENCIAS

---

- 1 Agarwal, R.P. and Moreno, E.C.; *Talanta*, **18**, 873, (1971).
- 2 Agrawal, M.; Tandon, J.P. and Mehrota, R.C.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 1405, (1979).
- 3 Alexander, M., *Introducción a la Microbiología del Suelo*, 2a. Ed. AGT Editor, S.A., México (1980).
- 4 *Anuario estadístico de la minería mexicana 1989*, secretaria de energía, minas e industria paraestatal. Subsecretaría de minas e industria básica. Consejo de recursos minerales. Pachuca, Hgo. Mex. (1991).
- 5 Ayres, G.H.; *Análisis Químico Cuantitativo*, Ed. Harper & Row Latinoamericana, Segunda Ed. en Español, México (1984).
- 6 Batterham, T.J. and Hoghel, J.; *Aust. J. Chem.*, **17**, 428, (1984).
- 7 Belcher, R.; Leonard, M.A. and West, T.S.; *Talanta*, **2**, 92, (1959).
- 8 Braco, L.; Carrión, J.L.; Abad, C. and de la Guardia, M.; *Jour. of Molec. Struct.*, **143**, 489, (1986).
- 9 Breco, L.; Camión, J.L.; Abad, C. and de la Guardia, M.; *Microchem. Jour.*, **39**, 172, (1989).
- 10 Briggs, L.H. and Colebrook, L.D.; *Spectrochimica Acta*, **18**, 939, (1962).
- 11 Buckman, H.O. y Brady, N.C., *Naturaleza y Propiedades de los Suelos*, Montaner y Simón, S.A., Barcelona (1977).
- 12 Canneri, G. and Cozzi, A.; *Anal. Chim. Acta*, **2**, 321, (1948).
- 13 Charlot, G.; *Análisis Química Acta*, **1**, 218 (1947).
- 14 Charlot, G.; *Análisis Química Acta*, **1**, 231, (1947).
- 15 Charon, M.; *Chemtec*, **8**, 502, (1974).
- 16 Charon, M.; *Chemtec*, **4**, 245, (1975).
- 17 *Chemical Processes in Lakes*, Chapter 17: "Kinetics of Chemical Processes of Importance in Lacustrine Environments", Werner Stumm, Editor, John Wiley & Sons, New York (1985).
- 18 Chhabra, R., Singh, A. and Abrol, P.; *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **44**, 33, (1980).
- 19 Clark, W.G. and Geissman, T.A.; *J. Pharm. and Exptl. Therap.*, **95**, 363, (1949).
- 20 Colton, F.A. y Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*; Fifth Ed., Ed. John Wiley & Sons. Cap. 7, New York (1988).

- 21 Cotton, F.A. y Wilkinson, G., *Química Inorgánica Básica*, Editorial Limusa, Caps. 13 y 20, México (1986).
- 22 Cucinella, S. Mazzei, A. and Marconi, W.; *Inorg. Chim. Acta Rev.* **4**, 51, (1970)
- 23 Dettly, W.E.; Heston, B.O. and Wender, S.H.; *Jour. Am. Chem. Soc.* **77**, 162, (1955)
- 24 Ewing, G.W., *Métodos Instrumentales de Análisis Químicos*, McGraw-Hill, Primera Ed en Español, México, (1979).
- 25 Feigl, F. and Goldstein, D.; *Anal. Chem.*, **29**, 456, (1957).
- 26 Feigl, F. and Schaefer, A., *Anal. Chem.*, **23**, 351 (1951).
- 27 Feigl, F. and Heisig, G.B.; *Anal. Chim. Acta*, **3**, 563, (1949).
- 28 Feigl, F. y Anger, V. *Pruebas a la Gota en Análisis Inorgánico*. Editorial El Manual Moderno, S.A México, D.F. (1980), pp 261-277.
- 29 Fletcher, M.H.; *Anal. Chem.*, **37**, 550, (1965).
- 30 *Fluorine: Its Occurrence, Analysis, Effects on Plants, Diagnosis and Control*, Special Publication No. 6, Commonwealth Bureau of Soils, Commonwealth Agricultural Bureaux, London (1977).
- 31 Fourquet, J.L.; Plet, L. and de Pape, R.; *Acta Crystallogr., Sect. B*, **37**, 2136, (1981).
- 32 Fratello, A.; Davies, D.D.; Peak, S. and Shuster, R.E.; *Inorg. Chem.*, **10**, 1827, (1971).
- 33 Frere, F.J.; *Anal. Chem.*, **33**, 44, (1961).
- 34 Fritz Will III, *Anal. Chem.*, **33**, 1380, (1961).
- 35 Hammell, L. and Sottery, C.; *J. Am. Chem. Soc.* **47**, 142, (1925).
- 36 Hefter, G.T., *J. Soln. Chem.*, **11**, 45 (1982).
- 37 Hefter, G.T., *J. Soln. Chem.*, **13**, 457 (1984).
- 38 Hesse, P.R. *A Textbook of Soil Chemical Analysis*. William Clowes & Sons Limited, London (1971), pp 401-403.
- 39 Horoguchi, H. and Fujiwara, S.; *The Journal of Physical Chemistry*, **73**, No. 10, 3467, (1969).
- 40 Huheey, J.E., *Inorganic Chemistry*, 3rd. Ed., Harper & Row Publishers, New York (1983).
- 41 Jagasia, K.S.R. and Haldar, B.C.; *Jour. Indian Chem. Soc.*, **40**, 287, (1963).
- 42 Jungreis, E. and Lorner, A.; *Anal. Chim. Acta*, **26**, 199 (1961).
- 43 Jurd, L. and Geissman, T.A.; *J. Org. Chem.*, **21**, 1395, (1956).
- 44 Kabata-Pendias, A. and Pendias, H., *Trace Elements in Soils and Plants*, CRC Press, Inc., Boca Raton, Fl. (1989).

- 45 Katyal, M.; *Talanta*, **15**, 95, (1968).
- 46 Ketyal, M. and Prakash, S.; *Talanta*, **24**, 367, (1977).
- 47 Katyal, M. and Singh, R.P.; *Jour. Indian Chem. Soc.*, **40**, 117, (1963).
- 48 Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Third Ed. Vol. 10. pp 658-675. New York (1986).
- 49 Kotly and Sucha, L., *Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry*, Fifth edition, John Wiley & Sons, New York (1968).
- 50 Kramer, G.M.; *J. Org. Chem.*, **44**, 2818, (1979).
- 51 Larsen, S. and Widdowson, A.E.; *J. Soil Sci.*, **22**, 210 (1971).
- 52 Lever, A.B.P. and Minor, P.C.; *Inorg. Chem.*, **20**, 4015, (1981).
- 53 Lindsay, W.L., *Chemical Equilibria in Soils*, John Wiley & Sons, New York (1979).
- 54 Mahan, B.H., *Química. Curso Universitario*, Ed. Addison-Wesley Iberoamericana, Segunda Ed. en Español, México (1986).
- 55 Maleky, P. and Schining-Weill, M.J.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 435, (1975).
- 56 Martell, A.E. and Montekalis, R.J.; *The Determination and Use of Stability Constants*, VCH Publishers, Inc., New York, (1988).
- 57 Matmyloff, N.A. and Wageman, W.E.; *Inorg. Chem.*, **9**, 1030, (1970).
- 58 McKay, F.S., "Mottled Enamel: Early History and Its Unique Features", in *Moulton, Fluorine and Dental Health* (pub. No. 19), Am. Assoc. Advance Sci., Washington, D.C. (1942), pp 145.
- 59 McKelvey, J.P., *Física del Estado Sólido y de Semiconductores*, LIMUSA, Primera Ed. en Español, México, (1987).
- 60 *Methods of Soil Analysis. Part 2: Chemical and Microbiological Properties*, Number 9 in the series AGRONOMY, Edited by Page, A.L., Miller, R.H. and Keeny, D.R., 2nd Ed., American Society of Agronomy, Inc., Soil Science Society of America, Inc., Publisher, Madison, Wisconsin (1987).
- 61 Nohr, R.S.; Kuznezof, P.M.; Wynne, K.J.; Kennedy, M.E. and Sieberman, P.G.; *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4371, (1981).
- 62 Oliver, J.G. and Worraii, I.J.; *J. Chem. Soc. (A)*, 1369, (1970).
- 63 Orneti, J.A. and Jones, R.L., *J. Soil Sci.*, **28**, 564 (1977).
- 64 Orneti, J.A. and Jones, R.L., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **44**, 247 (1980).
- 65 Orozco, F.; *Análisis Químico Cuantitativo*, Editorial Porrúa, S.A., Primera Ed., México (1983).
- 66 Perrin, D.D.; Dempsey, B. and Searjeant, E.P.; *pKa Prediction for Organic Acids and Bases*, Chapman & Hall, New York, (1981).

- 67 Perrot, K.W., Smith, B.F.L. and Inkson, R.H.E. *J. Soil Sci.*, **27**, 58 (1976)
- 68 *Primeros resultados del Estudio de Contaminación por Jales en el Norte de México (Sonora, Chihuahua y Coahuila)* Elaborado por Facultad de Química-Instituto de Geografía de la UNAM, para la Dirección General de Prevención y Control de la Contaminación SEDUE. (1987)
- 69 Prince, A.L.; Bear, F.E.; Brennan, E.G.; Leone, I.A. and Daines, H.; *Soil Sci.*, **67**, 289. (1949)
- 70 Ringbom, A. *Formación de Complejos en Química Analítica*, Editorial Alhambra, México (1979)
- 71 Sanz-Medel, A., Fernández de la Campa, R. and Garcia Alonso, J.I., *Analyst.* **112**, 493, (1987)
- 72 Seale, S.K. and Atwood, J.L., *J. Organomet. Chem.*, **64**, 57, (1974).
- 73 *Soil Chemistry: A Basic Elements*, Edited by Bolt, G.H. & Bruggenwert, M.G.M., Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam (1978)
- 74 Spelch, R.C. and MacIntire, W.H.; *Soil Sci.*, **93**, 172, (1961).
- 75 Stone, J.; *J. Chem. Educ.*, **8**, 347, (1931).
- 76 Szpoganicz, B. and Martell, A.E., *Inorg. Chem.*, **24**, 2414, (1985)
- 77 Taylor, M.J., *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 3, Cap. 25.1, Pergamon Press, Oxford, Engl. (1987), pp 105-152.
- 78 *The Merck Index*, Windholz, M., Editor, Tenth Ed., Merck & Co., Rahway, N.J., p 4092 (1983).
- 79 Thrun, W.E.; *J. Chem. Educ.*, **14**, 281, (1937).
- 80 Van Der Zee, S.A.T.M., Van Riemsdijk, W.H., *J. Environ Quality*, **17**, 35 (1988).
- 81 Vicente-Pérez, S., *Química de las Disoluciones: Diagramas y Cálculos Gráficos*, Editorial Alhambra, S.A., Madrid (1985).
- 82 Waddington, T.C., *MTP International Review of Science, Inorganic Chemistry, Series One*, Vol. 1, Gutman Ed., Butterworths, London (1972).
- 83 White, C.E. and Lowe, C.S.; *Ind. Eng. Chem.*, **12**, 229, (1940).
- 84 Wilinski, J. and Kurland, R.J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2233, (1978).

## INDICE ANALITICO

### A

#### Al-Morina

##### Compuestos

- Análisis elementales, 86
- Conductividad eléctrica, 89
- Cies de estabilidad
  - Espectroscopia, 82
  - Potenciometría, 84
- Estequiometría, 74
- Nitrato
  - IR de, 101
  - RMN-1H de, 101
  - TGA de, 105
- Propiedades físicas, 87
- Seguimiento Ley de Beer, 55
- Solubilidad, 87
- Sulfata
  - IR de, 105
- Tungstato
  - IR de, 107
  - RMN-13C de, 107
  - RMN-1H de, 107
  - RMN-27Al de, 112
  - TGA de, 115

#### Al-Morina-F

##### Compuestos

- Seguimiento Ley de Beer, 57

#### Aluminio

- con ligantes halogenados, 22
- con ligantes mixtos, 23
- con ligantes nitrogenados, 21
- con ligantes oxigenados, 18
- Cuantificación de
  - como dado, 28
  - con cadra, 30
- Identificación de
  - con Alizarina, 24, 25
  - con Azul Cromo Puro Firme B, 26
  - con morina, 31
  - con Quaezarina, 26
- Otras pruebas, 27
- Propiedades de, 17

#### Arcillas

- Estructuras, 4

### E

#### Espato Fluor (Ver Fluorita)

### F

#### Flavonas

- Compuestos metálicos, 32

#### Fluor

- Contenido en suelos, 5
- Efectos sobre suelos, 6
- en minerales, 13
- en seres vivos, 8
- Propiedades de, 13

### Fluorita

- Disolución de, 47
- Estado natural, 2
- Grados comerciales, 2
- Impacto ambiental, 2
- Localización en México, 2
- Producción de, 1
- Propiedades, 2
- Reacción de disociación, 35
  - Eq. colaterales, 35
  - sobre calcio, 43
  - sobre fluor, 36
- Usos, 2

#### Fluorura de Calcio (Ver Fluorita)

#### Fluoruros

- en suelos
  - Cuantificación de, 12
  - Identificación de
    - Absorción química sobre vidrio, 9
    - como Ac. silicomolítico, 10
    - con Alizarina, 7
    - con Alizarina-Cario (III), 11
    - con Azoarazonato de Zr, 11
    - Impedimento de formación de óxidos, 10

#### Fluoruros insolubles

- Identificación de, 8

### M

#### Minería

- Importancia en México, 1

#### Morina

- Comportamiento Acido/Base, 61
- IR de, 89
- pKa's de, 73
  - Espectrofotometría, 68
  - Potenciometría, 71
  - Técnicos, 63
- RMN Bdimensional de, 95
- RMN-13C de, 95
- RMN-1H de, 90
- TGA de, 99

### S

#### Suelo

- Definición, 3
- Horizontes, 4
- Perfil, 4

#### Suelos

- Compuestos fluorados en, 6
- Fase gaseosa, 5
- Fase líquida, 5
- Fases sólidas, 4

1

1

1

1

1